

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

М. М. Волобуєв, А. М. Корогодська

Загальна хімія: авторський лекційний курс

Харків НТУ «ХПІ» 2021

ББК

УДК 54(075.8)

В 68

Рецензенти *О. І. Кунтий*, д-р техн. наук, проф., професор кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету «Львівська політехніка»;
В. Л. Чергинець, д-р хім. наук, завідувач лабораторії синтезу скінтіляційних матеріалів Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України

Друкується за рішенням вченої ради
Національного технічного університету «ХПІ»,
протокол № ?? від ?? 2021 р.

В 68 Загальна хімія: авторський лекційний курс / М. М. Волобуєв, А. М. Корогодська. – Харків : НТУ «ХПІ», 2021. – 126 с.

ISBN

Систематизовані та узагальнені найважливіші властивості металів, неметалів і металоїдів відповідно до їх розташування у Періодичній системі; проаналізовані кислотно-основні та окисно-відновні властивості сполук (оксидів, гідроксидів, солей), у різних ступенях окиснення елементів. Особливу увагу приділено простоті викладення матеріалу та використанню сполук у різних сферах виробництва та побуті. Логіку хімічних взаємодій систематизовано і надано у вигляді наочних схем.

Розраховано на викладачів, аспірантів і студентів вищих навчальних закладів спеціальностей 161 – «Хімічні технології та інженерія», 162 – «Біотехнології та біоінженерія», 181 – «Харчові технології», 183 – «Технології захисту навколишнього середовища», 185 – «Нафтогазова інженерія та технології».

УДК 54(075.8)

© Волобуєв М.М., Корогодська А.М., 2019

ISBN

© Підручник НТУ «ХПІ»

Вступ

Хімія – це наука, що вивчає процеси перетворення речовин, котрі супроводжуються зміною їх складу і структури. Знайомство з цікавим світом хімії починається з курсу загальної хімії. Саме у цьому курсі відбувається перше знайомство з матеріалом, який становить основу курсів неорганічної, аналітичної, фізичної та навіть органічної хімії. Від того, як пройде це знайомство, багато у чому залежить ставлення студента до хімії у цілому.

Тому автори намагалися у першу чергу не перевантажувати матеріал математичними деталями чи навіть фізико-хімічними фактами. Головною задачею вони бачили формування у студента здатності сприймати загальні ідеї (закономірності) та реалізовувати ці ідеї при розв'язанні конкретних завдань. Допомогти студенту зрозуміти матеріал, а не запам'ятати його – ось до чого прагнули автори найбільше. Саме через це іноді доводилося поступатися повнотою на користь ясності.

Протягом усього курсу студента заохочують думати про природу наукових знань і наукового процесу в застосуванні до хімії. Об'єм матеріалу цього видання відповідає стандартному курсу загальної хімії, що викладається не тільки студентам хіміко-технологічного напрямку, але й студентам механічного, електричного, комп'ютерного напрямків НТУ «ХП». Адже саме на базі хімічних знань створюються нові технології, що дозволяють отримувати принципово нові речовини та матеріали, метали та сплави, напівпровідникові та надпровідникові матеріали, лікарські препарати, барвники, синтетичні матеріали тощо.

Слід мати на увазі, що конспект лекцій (яким би довершеним він не був) не може замінити підручника, адже мета кожного з видань є різною. Тому зацікавлені у ґрунтовному вивченні хімії особи повинні знайомитися з матеріалом доступних підручників, написаних для студентів відповідних спеціальностей – хіміко-технологічних або нехімічних.

1. Основні поняття та закони хімії

1.1. Основні поняття хімії

У 1961 р. була затверджена вуглецева шкала атомних мас. Її основа – **атомна одиниця маси** (а.о.м.), яка складає 1/12 частину маси ізотопу ^{12}C :

$$1 \text{ а. о. м.} \approx 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Використання а.о.м. спрощує розрахунки у хімії, адже маси атомів у цій шкалі набувають невеликих значень.

Атомною масою A_r називають середнє значення маси атома хімічного елемента виражене у а.о.м. Атомну масу елементів можна знайти у Періодичній системі; для кисню вона становить 16, а для кальцію – 40. Молекулярною масою M_r є маса молекули у а.о.м.; вона дорівнює сумі мас усіх атомів, з яких складається молекула з урахуванням їх кількості у складі молекули:

$$M_r(\text{CaCO}_3) = A_r(\text{Ca}) + A_r(\text{C}) + 3A_r(\text{O}).$$

Дуже важливим поняттям у хімії є моль. **Моль** – кількість речовини, що містить стільки ж структурних одиниць (атомів, молекул, іонів тощо), скільки їх міститься у 12 г ізотопу ^{12}C . Ця кількість виражається однією з фундаментальних констант – сталою Авогадро:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Масу одного моля даної сполуки називають його **молярною масою**. Молярна маса сполуки кількісно збігається з її молекулярною масою, проте має розмірність г/моль. Зв'язок між масою та кількістю речовини є дуже важливим для хімії, адже вимірювати ми можемо масу речовин, а реагують речовини у певних кількісних співвідношеннях:

$$n = \frac{m}{M}.$$

Зазвичай густиною ρ називають відношення маси певної кількості речовини до її об'єму:

$$\rho = \frac{m}{V}.$$

Проте іноді у розрахунках використовують **густину газу А за газом В**. Це – відношення молярних мас двох газів:

$$D_B(\text{A}) = \frac{M(\text{A})}{M(\text{B})}.$$

Важливим поняттям, що знаходить використання не лише у хімії, є «частка». **Частка** – це відношення характеристики частини до характеристики цілого. Найчастіше для вираження частки використовують відсотки. **Масовою часткою** (ω) називають відношення маси частини до маси цілого:

$$\omega = \frac{m(\text{частини})}{m(\text{цілого})} \cdot 100\%.$$

Так, масовою часткою солі у розчині є відношення маси солі (частина розчину) до маси усього розчину:

$$\omega(\text{солі}) = \frac{m(\text{солі})}{m(\text{розчину})} \cdot 100\%.$$

А масовою часткою кисню у сполуці CO_2 є таке відношення:

$$\omega(\text{O}) = \frac{2 \cdot M(\text{O})}{M(\text{CO}_2)} \cdot 100\%.$$

Об'ємною часткою (φ) є відношення об'єму частини газової суміші до об'єму всієї суміші. Об'ємна частка кисню у повітрі становить приблизно 20% і це означає, що 100 л цієї газової суміші містять 20 л кисню, узятого при тиску, який має газова суміш.

1.2. Основні закони хімії

Основою для кількісних розрахунків у хімії є **закон збереження маси**: маса речовин, що вступили у реакцію, дорівнює масі речовин, які утворилися у результаті перебігу реакції.

У 1905 р. Ейнштейн встановив відповідність між масою та енергією через рівняння

$$E = mc^2$$

Це означає, що у процесах з виділенням чи поглинанням енергії спостерігається відхилення від закону збереження маси. Проте, якщо прийняти до уваги величину теплових ефектів хімічних реакцій (сотні кілоджоулей на моль), відповідна зміна маси складає 10^{-8} – 10^{-9} г. Ця величина лежить за межами чутливості сучасних ваг, тому закон збереження маси можна вважати достатньо точним. Сам закон можна пояснити з точки зору атомно-молекулярного вчення: *при хімічних реакціях кількість атомів усіх видів залишається незмінною, оскільки атоми є хімічно неподільними частинками.*

Одним з найважливіших є **закон Авогадро**: *рівні об'єми різних газів за однакових умов містять однакову кількість молекул* (Авогадро, 1811). Більш вживаною формою цього закону виступає наступне

твердження: 1 моль ідеального газу за нормальних умов займає об'єм 22,4 л. Об'єм 22,4 л називають молярним об'ємом газу і позначають V_m або V_0 . Під **нормальними умовами** (н.у.) розуміють температуру $T = 273 \text{ К}$ і тиск $p = 101,3 \text{ кПа}$. Якщо не вказане інше, будь-який газ у курсі загальної та неорганічної хімії вважатимемо ідеальним. Отже, для будь-якого газу буде справедливим вираз:

$$n = \frac{V}{V_0}.$$

Закон Авогадро можна вивести з більш загального рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M}RT.$$

Закон Авогадро (і рівняння Менделєєва-Клапейрона) справедливий лише для газів – сполук з молекулярною структурою. Більш широке використання знаходять стехіометричні закони хімії, що розглядаються нижче. Стехіометрія – розділ хімії, у якому вивчають кількісні співвідношення у ній. Тому не дивно, що коефіцієнти у рівняннях хімічних реакцій називають стехіометричними.

Закон сталості складу для молекулярних сполук формулюють так: склад сполуки залишається незмінним незалежно від способу її одержання. Сполуки, для яких цей закон виконується, називають дальтонідами; інші сполуки відносять до бертолідів.

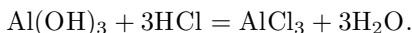
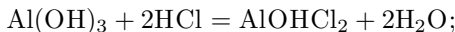
Наступним важливим законом є **закон кратних відношень**: якщо два елементи утворюють між собою декілька молекулярних сполук, то маси одного елемента, що відповідають одній масі іншого елемента, відносяться між собою як невеликі цілі числа. Прикладом такого роду є оксиди нітрогену

Формула	Співвідношення $m(\text{O})/2M(\text{N})$	Відносне значення $m(\text{O})/2M(\text{N})$
N_2O	0,57	1
NO (N_2O_2)	1,14	2
N_2O_3	1,71	3
NO_2 (N_2O_4)	2,28	4
N_2O_5	2,86	5

Як видно з закону кратних відношень, елементи сполучаються між собою у певних масових співвідношеннях у відповідності до їх так званих еквівалентів. **Еквівалент сполуки** – реальна чи умовна

частинка, котра у реакціях обміну відповідає одному атому гідрогену, а в окисно-відновних реакціях – одному електрону.

Розглянемо дві реакції:



Еквівалентом $\text{Al}(\text{OH})_3$ у першій реакції буде $1/2 \text{Al}(\text{OH})_3$, а у другій – $1/3 \text{Al}(\text{OH})_3$. **Фактором еквівалентності** $f_{\text{екв}}(\text{X})$ сполуки X є число, що визначає, яка частина X виступає її еквівалентом у даній реакції.

У першій реакції відбувається перехід 3 атомів (іонів) гідрогену, адже у лівій частині рівняння вони пов'язані з атомами (іонами) Cl^- у складі HCl , а у правій частині рівняння ці атоми входять до складу молекул води. На 3 атоми H припадає 1 частинка $\text{Al}(\text{OH})_3$, тому її еквівалентом буде частинка $1/3 \text{Al}(\text{OH})_3$, яка відповідає одному атому H (рис. 1.1). У той же час на 3 атоми H припадає 3 частинки HCl , тому еквівалентом HCl буде сама частинка HCl . Отже еквівалентом $\text{Al}(\text{OH})_3$ є умовна частинка, а еквівалентом HCl – реальна.

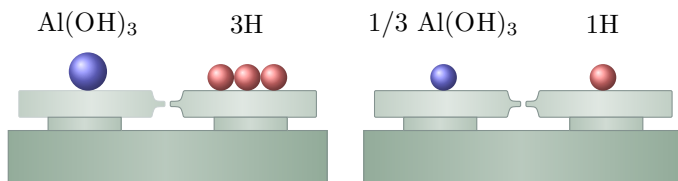


Рисунок 1.1 – Визначення еквівалента сполуки у реакції обміну

Щоб прояснити поняття про еквівалент, розглянемо такий наочний приклад. Декілька товаришів вирішили поласувати смачною піцою, придбали її та розділили порівну між собою (рис. 1.2). Еквівалентом піци при розподілі буде така її частина, що припадає на одну особу. Як видно з рисунку, розподіл піци залежить від кількості осіб: при поділі піци на трьох кожному дістанеться $1/3$ всієї піци, тоді як доля кожного з чотирьох учасників буде становити лише $1/4$ піци. Таким чином, визначений еквівалент піци при різних способах її розподілу: $1/3$ піци – у першому випадку і $1/4$ піци – у другому.

Для еквівалентів, як умовних частинок, можна визначити молярну масу та кількість речовини. **Молярною масою еквівалента** сполуки X $M_{\text{екв}}(\text{X})$ є маса 1 моля еквівалентів цієї сполуки. Визначити молярну масу еквівалента сполуки можна як добуток фактору



Рисунок 1.2 – Поділ піци на трьох (а) та чотирьох осіб (б) та доля, що припадає на кожен особу

еквівалентності та молярної маси сполуки:

$$M_{\text{екв}}(X) = f_{\text{екв}}(X) \cdot M(X).$$

Молярну масу еквіваленту іноді називають еквівалентною масою.

Кількість речовини еквівалента – це відношення маси сполуки до молярної маси еквівалента:

$$n_{\text{екв}} = \frac{m(X)}{M_{\text{екв}}(X)}.$$

Кількісне співвідношення між еквівалентами сполук, що беруть участь у реакції, визначається **законом еквівалентів**. Маси учасників реакції відносяться між собою як відповідні молярні маси еквівалентів. Для реакції $A + B = C + D$ цей закон має такий вигляд:

$$\frac{m(A)}{M_{\text{екв}}(A)} = \frac{m(B)}{M_{\text{екв}}(B)} = \frac{m(C)}{M_{\text{екв}}(C)} = \frac{m(D)}{M_{\text{екв}}(D)}, \text{ або}$$

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M_{\text{екв}}(A)}{M_{\text{екв}}(B)}; \quad \frac{m(A)}{m(C)} = \frac{M_{\text{екв}}(A)}{M_{\text{екв}}(C)} \text{ і т.п.}$$

2. Основні класи неорганічних сполук

Класифікація сполук у хімії проста і зрозуміла (рис. 2.1). Нечисленні сполуки, що складаються з атомів одного елемента належать до простих сполук, а усі інші – до складних. Прості сполуки поділяють на метали та неметали і критерії цього поділу розглянемо окремо. Серед складних сполук виділяють органічні сполуки, тобто сполуки з наявним зв'язком між атомами карбону. Такі сполуки вивчають у курсі органічної хімії, тоді як сполуки без зв'язків С – С належать до неорганічних. Серед неорганічних сполук виділяють 4 основних класи – оксиди, основи, кислоти та солі. Саме ці класи вивчатимуться детально з огляду на їх важливість для курсу неорганічної хімії.

Зазначимо, що будь-яка класифікація є умовною. Відомо багато неорганічних сполук, що не вкладаються у наведену схему. Наприклад: SF_6 , B_2H_6 і навіть NH_3 !

Як було зазначено, прості сполуки (а точніше – елементи) поділяються на метали та неметали. Метали при утворенні сполук легше віддають електрони, а неметали – приймають. Проте *критерієм поділу виступає домінуючий тип іонів*. Елемент, що переважно утворює катіони, належить до металів, а елемент, схильний до утворення аніонів, є неметалом. Саме тип іонів, а не ступінь окиснення визначає належність елемента до металів чи неметалів. Так, фосфор утворює більшість сполук у ступіні окиснення +5, тобто проста речовина легше віддає електрони. Проте у сполуках фосфор (+5) існує у вигляді аніонів, наприклад PO_4^{3-} . Під **амфотерністю** розуміють здатність утворювати як катіони, так і аніони: алюміній може утворювати як іони Al^{3+} , так і йони AlO_2^- :

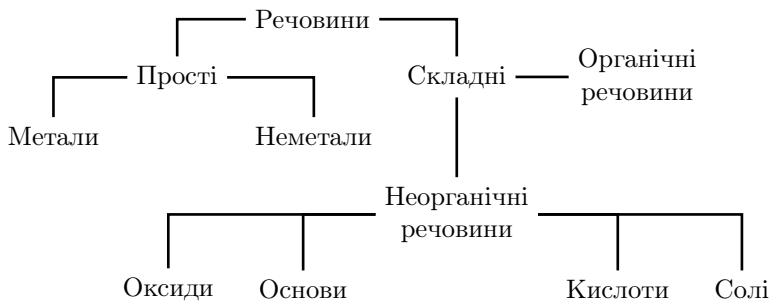


Рисунок 2.1 – Класифікація сполук у хімії

Нижче наведено перелік неметалів та їхнє місце у Періодичній системі (табл. 2.2). Більшість елементів є металами; неметали займають праву верхню частину Періодичної системи.

						H	He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Рисунок 2.2 – Метали та **неметали** у Періодичній системі

2.1. Оксиди

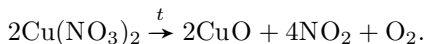
Оксиди – сполуки елементів з киснем, в яких кисень виявляє ступінь окиснення -2 . Назва оксиду складається з назви елемента, після якої додається слово «оксид»: CaO – кальцій оксид, Na_2O – натрій оксид. Якщо елемент виявляє декілька ступенів окиснення, це позначається у назві: Cu_2O – купрум (I) оксид, Cr_2O_3 – хром (III) оксид.

Одержують оксиди кількома способами, серед яких виділяють два основних.

1. Пряма взаємодія елементів або деяких сполук з киснем:



2. Розкладання складних сполук:



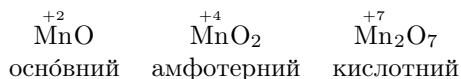
Оксиди поділяють (табл. 2.1) на солетвірні та несолетвірні (CO , NO , N_2O). Несолетвірні оксиди, на відміну від солетвірних, не вступають в обмінні реакції і не мають відповідних гідроксидів.

Серед солетвірних оксидів виділяють основні (Na_2O , CaO і т.п.), кислотні (SO_3 , CO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , WO_3 та ін.) й амфотерні (Al_2O_3 , ZnO тощо). До основних належать переважно оксиди металів з низькими ступенями окиснення $+1$ і $+2$. Кислотні оксиди утворені неметалами та металами у високих ($+4$ і вище) ступенях окиснення. Типові амфотерні властивості виявляють оксиди деяких металів.

Збільшення ступеня окиснення металу в ряду оксидів M_xO_y завжди супроводжується посиленням кислотних властивостей і послабленням основних. Класичним прикладом такого типу є ряд оксидів мангану:

Таблиця 2.1 – Класифікація оксидів

<i>Несолетвірні</i> CO, N ₂ O, NO, SiO	
<i>Солетвірні</i>	
<i>Основні</i>	Оксиди металів з невисокими ступенями окиснення (Na ₂ O, MgO, CuO). Цим оксидам відповідають основи (NaOH, Mg(OH) ₂ , Cu(OH) ₂)
<i>Кислотні</i>	Оксиди усіх неметалів і металів у високих ступенях окиснення (SO ₂ , SO ₃ , P ₂ O ₅ , Mn ₂ O ₇ , CrO ₃). Цим оксидам відповідають кислоти (H ₂ SO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , HMnO ₄ , H ₂ CrO ₄)
<i>Амфотерні</i>	Оксиди амфотерних металів (Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₃). Існують і амфотерні оксиди металів у вищому ступені окиснення (ZnO, Al ₂ O ₃ , SnO ₂). Самі оксиди, а також їх гідроксиди у реакціях зі сполуками кислої природи поведуть себе як основні, а у реакціях зі сполуками основної природи – як кислотні сполуки.

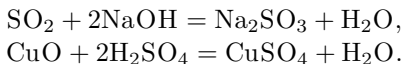


Характерними для оксидів є такі реакції (табл. 2.2).

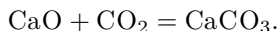
1. Взаємодія з водою відбувається для оксидів, яким відповідають розчинні гідроксиди (основи чи кислоти):



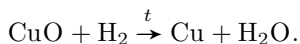
2. Взаємодія з основами (для кислотних оксидів) чи кислотами (для основних оксидів):



3. Взаємодія з оксидами протилежної природи:



4. Відновлення активними відновниками до нижчих оксидів чи простих речовин:



Таблиця 2.2 – Хімічні властивості оксидів

<i>Основні оксиди</i>	<i>Кислотні оксиди</i>
Взаємодія з водою	
Утворюється основа: $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$ $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ (для лужних, лужно-земельних металів і Tl_2O)	Утворюється кислота: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$ (за винятком SiO_2)
Взаємодія з кислотою чи основою	
У реакції з кислотою утворюється сіль і вода: $\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CuO} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	У реакції з основою утворюється сіль і вода: $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Амфотерні оксиди взаємодіють	
З кислотами як основні оксиди: $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	З основами як кислотні оксиди: $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH} = 2\text{KAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Оксиди здатні відновлюватися до простих речовин	
$\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{C} = 2\text{P} + 5\text{CO}$
Взаємодія оксидів протилежної природи між собою призводить до утворення солей	
$\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$	

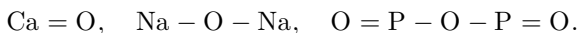
Особливу групу оксидів складають так звані **змішані оксиди**. Їх будову можна описати як суміш двох різних оксидів одного елемента:



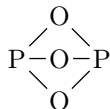
Оксиди не належать до електролітів: у розчині не відбувається їх дисоціація, хоча може відбуватися реакція з водою з утворенням гідроксиду. Через відсутність дисоціації до змішаних оксидів відносять і «бор фосфат»: $2\text{BPO}_4 = \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$.

При побудові графічних формул оксидів слід пам'ятати, що *в оксидах атоми кисню ніколи не пов'язані між собою безпосередньо, так само, як і атоми другого елемента*. Формули оксидів CaO , Na_2O

та P_2O_3 можна представити так:



Формула P_2O_3 альтернативно буде виглядати так:



2.2. Основи

Основами називають сполуки, котрі при електролітичній дисоціації у воді утворюють єдиний аніон OH^- (у випадку основних солей типу $CuOHCl$ у розчині присутні також аніони кислотного залишку).

Назва основи утворена за схемою: назва метала + «гідроксид». Наприклад: $Cu(OH)_2$ – купрум (II) гідроксид, $Al(OH)_3$ – алюміній гідроксид.

Сила основи визначається його здатністю дисоціювати у розчині на йони. Сильні основи розпадаються на йони повністю, а слабкі – лише частково. **Лугами** називають сильні, добре розчинні у воді основи. Ці сполуки утворені переважно лужними металами (Li, Na, K, Rb, Cs). Сила основ збільшується при переході зверху донизу у Періодичній системі та зменшується при збільшенні ступеню окиснення елемента у ряду основ ($Fe(OH)_3$ більш слабка основа, ніж $Fe(OH)_2$).

Стійкість основ характеризує схильність до розкладання на оксид і воду. Найменш стійкими є основи $AgOH$, $Hg(OH)_2$, $Hg_2(OH)_2$, котрі розкладаються у момент утворення навіть без нагрівання. Основа $Cu(OH)_2$ розкладається при помірному нагріванні, а луг $NaOH$ витримує плавлення без розкладання. Відомі сильні нестійкі основи, проте слабкі та стійкі основи не зустрічаються.

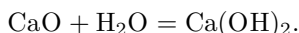
Кислотність основи визначається кількістю здатних до відщеплення у розчині груп OH^- . За цією ознакою $NaOH$ належить до однокислотних основ, а $Cu(OH)_2$ та $Al(OH)_3$ – до багатокислотних.

Графічні формули основ відповідають простому правилу – групи OH у основі завжди пов'язані безпосередньо з атомом метала:

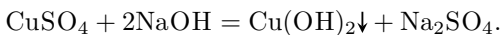


Одержують основи за наступними схемами.

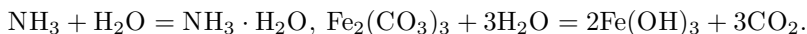
1. Взаємодія оксиду з водою (для розчинних основ):



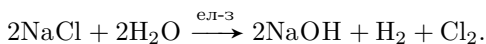
2. Взаємодія лугів з солями (для одержання нерозчинних основ):



3. Розчиненням у воді деяких сполук:



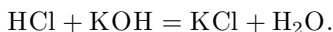
4. При електролізі водних розчинів солей у промисловості одержують луги:



Найважливіші властивості основ перелічені далі.

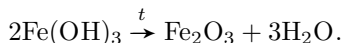
1. Присутність основи у розчині часто визначають за допомогою **індикаторів** – сполук, що змінюють колір у різних середовищах. Кращим індикатором для визначення лужного середовища є *фенолфталеїн*: він безбарвний у нейтральному та кислому середовищах, проте має малинове забарвлення у лужному середовищі. *Метилоранж* у лужному розчині набуває жовтого кольору, а *лакмус* – синього.

2. Взаємодія зі сполуками кислотної природи (кислоти, кислотні оксиди, амфотерні оксиди і гідроксиди):

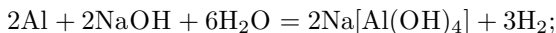


Продуктами подібних реакцій є сіль і вода. Реакцію взаємодії основи з кислотою називають **нейтралізацією**, адже при використанні стехіометричних кількостей сполук реакція середовища стає нейтральною.

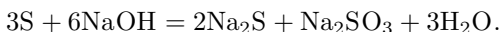
3. Реакції термічного розкладання основ супроводжуються утворенням відповідного оксиду та води:



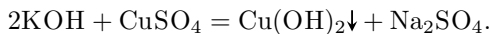
4. Взаємодія з амфотерними елементами та неметалами (Al, Zn, Si тощо):



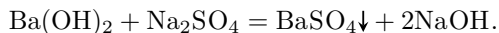
Окисником у подібних реакціях є водень з молекул води, проте деякі неметали у лужному розчині диспропорціонують:



5. Реакції обміну з солями відбуваються тоді, коли один з продуктів реакції не розчиняється у воді:



Найчастіше цю реакцію використовують для одержання нерозчинних основ, але так можна одержати і розчинну основу:



2.3. Кислоти

Кислотами називають сполуки, котрі при електролітичній дисоціації у воді утворюють виключно катіони H^+ (у випадку кислих солей типу Na_2HPO_4 у розчині присутні також катіони металу).

За вмістом у складі кислоти атомів кисню розрізняють *кисневі та безкисневі кислоти*. Кисневими є кислоти HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , а безкисневими – HCl , H_2S , HCN тощо. Кисневі кислоти можна представити як продукти приєднання молекул води до відповідних оксидів; при цьому відповідність визначається ступенем окиснення елемента:

Кислота	Оксид
H_2SO_4	SO_3
H_2SO_3	SO_2
H_3PO_4	P_2O_5
HClO	Cl_2O

Слід усвідомити, що **гідроксид не завжди є основою!** Гідроксиди основної природи дійсно є основами, проте кисневі кислоти є гідроксидами кислотної природи.

Назви кислот утворюються різними способами для кислот різної будови.

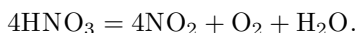
- суфікс -ід (-ид) використовують для безкисневих кислот: HCl (хлоридна), HF (фторидна), H_2S (сульфідна);
- суфікс -ат вказує на кислоту зі складним аніоном (найчастіше це – киснева кислота): HNO_3 (нітратна), H_2SO_4 (сульфатна), H_2SO_3 (сульфатна (IV)), HCNO (ціанатна).

Кислоти класифікують за такими ознаками.

- *Стійкість* кислоти визначається легкістю її розкладання. При цьому розкладання може відбуватися як з утворенням оксиду та води



так і будь-яким іншим шляхом, наприклад через окисно-відновну реакцію:



Серед відомих кислот до нестійких належать: H_2CO_3 , H_2SO_3 , HClO та деякі інші.

- *Сила* кислоти залежить від здатності дисоціювати на йони: так само, як і сильні основи, сильні кислоти на йони дисоціюють практично повністю. До найважливіших сильних кислот належать HNO_3 , HCl і H_2SO_4 , тоді як слабкими кислотами є H_2CO_3 , HCN , CH_3COOH і H_2S . У темі «Реакції у розчинах електролітів» буде запропонований чіткий критерій визначення сили кислоти.

- *Основність* кислоти визначається кількістю атомів гідрогену, здатних відщеплюватися у розчині. HCl є одноосновною кислотою, H_2SO_4 – двоосновною, а H_3PO_4 – трьохосновною. Відмітимо, що багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчато, тобто відщеплюють йони гідрогену поступово.

- За кількістю молекул води у складі кислоти розрізняють *мета-*, *піро-* та *орто-* форми деяких кислот: HPO_3 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_3PO_4 . Метакислоти містять найменшу кількість молекул води, а ортокислоти – найбільшу (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Класифікація кислот за вмістом води

Формула	Склад	Вміст води	Тип кислоти
HPO_3	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	мета
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	піро
H_3PO_4	$\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	орто

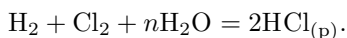
- За *окисною здатністю* кислотного залишку кислоти поділяються на окисні та неокисні. Останні виявляють окисні властивості лише за рахунок іонів гідрогену H^+ (HCl , H_2S , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{розв})}$). Окисні кислоти є окисниками за рахунок кислотного залишку, тобто окисником виступає не іон гідрогену, а елемент, що утворює кислоту (HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$).

Одержання кислот спирається на декілька важливих методів.

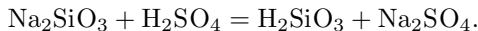
- Розчинні у воді кисневі кислоти одержують взаємодією оксиду з водою:



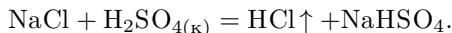
Безкисневі кислоти одержують розчиненням у воді відповідної сполуки і у цьому випадку *розчинення не супроводжується специфічною хімічною реакцією* (утворюється розчин відповідної сполуки)



• Кислоту можна одержати з її солі обмінною реакцією з іншою кислотою. Як правило, сильна кислота витискує слабку:

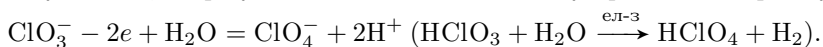


Проте іноді таким шляхом вдається одержати летку сполуку при її витискуванні нелеткою кислотою:



У цьому методі одержання кислот найбільше використання знайшла $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ – сильна і нелетка кислота.

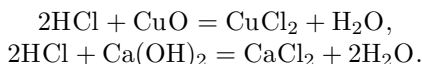
• Деякі кислоти, зокрема найсильнішу у водному розчині кислоту HClO_4 , одержують анодним окисненням у процесі електролізу:



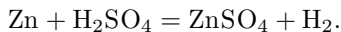
Найважливішими властивостями кислот є наступні.

1. Зміна кольору індикаторів при їх додаванні у розчин кислоти. Метилоранж набуває у такому розчині рожевого забарвлення, а лакмус – червоного.

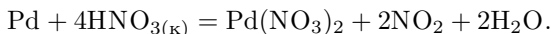
2. Кислоти взаємодіють з речовинами основної природи: основними оксидами і основами.



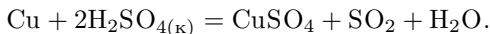
3. Взаємодія з металами відбувається по-різному у окисних і неокисних кислот. Неокисні кислоти взаємодіють з активними металами, які розташовані правіше за водень у ряду активності металів. Одним з продуктів реакції обов'язково є водень:



Окисні кислоти здатні окиснювати навіть благородні метали. Наприклад, концентрована нітратна кислота окиснює метали до паладію включно:



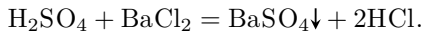
Концентрована сульфатна кислота суттєво поступається нітратній у окисній активності, проте і вона може окиснити такий метал, як мідь:



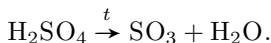
4. Окисні кислоти здатні окиснювати навіть деякі неметали: вуглець, фосфор, сірку тощо:



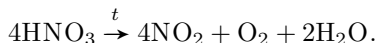
5. Обмінні реакції кислот з солями відбуваються у випадку утворення осаду або при витискуванні слабкої кислоти сильною:



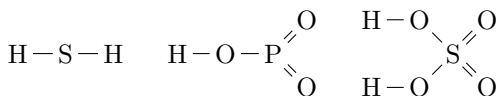
6. При нагріванні кисневі кислоти можуть розкладатися. Продуктами реакції найчастіше будуть відповідний оксид та вода:



Проте іноді розкладання кислоти супроводжується окисно-відновною реакцією. Найважливіший приклад подібної реакції – розкладання нітратної кислоти:

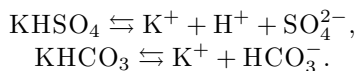


При побудові графічних формул кислот слід пам'ятати, що у **безкисневих кислотах гідроген безпосередньо поєднується з неметалом, а у кисневих кислотах – через атом кисню:**



2.4. Солі

Солями називають сполуки, що у водному розчині дисоціюють з утворенням будь-яких катіонів, відмінних від H^+ (іони металу або NH_4^+), і кислотного залишку. *Кислі солі* є продуктом неповної нейтралізації відповідної кислоти, причому у розчині можуть з'являтися (а можуть і ні – залежно від сили кислоти) іони H^+ :



Аналогічно *основні солі* є продуктом неповної нейтралізації основ (FeOHCl_2), тоді як *середні солі* не містять фрагментів основи чи кислоти (NaCl). Комплексні солі містять складні фрагменти (комплекси), які виступають у розчині як єдине ціле:



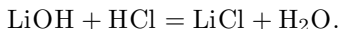
Подвійні солі утворені різними катіонами і одним аніоном ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$), а змішані солі містять один катіон і різні аніони ($\text{CaCl}(\text{OCl})$, BaClNO_3). Окремий тип солей утворюють оксосолі (BiONO_3 , UO_2Cl_2 , SbOCl тощо), в яких атоми кисню входять до складу катіону:



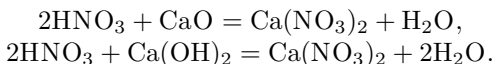
Назви солей утворюються з назви катіона та аніона: K_2SO_4 – калій сульфат, $Cu(NO_3)_2$ – купрум (II) нітрат.

Формально можна виділити такі типи реакцій, в яких утворюються чи беруть участь солі.

1. Нейтралізація, тобто взаємодія кислоти з основою, супроводжується утворенням солі:



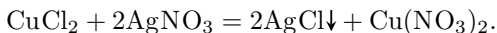
2. Взаємодія кислот з основними оксидами нагадує нейтралізацію, адже різниця буде полягати лише у кількості утвореної води:



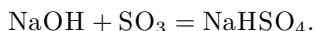
3. Взаємодія кислот з солями була розглянута раніше. Як правило, мова йде про витискування слабкої кислоти більш сильною:



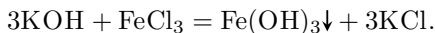
4. Розчинні солі реагують між собою у розчині, якщо один з продуктів обміну є нерозчинним:



5. Основи взаємодіють з кислотними оксидами подібно до того, як кислоти взаємодіють з оксидами основними:



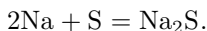
6. Сіль у розчині взаємодіє з лугом, коли один з продуктів не розчиняється у воді:



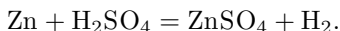
7. Оксиди різної природи можуть безпосередньо взаємодіяти між собою. Єдиним продуктом подібної реакції буде сіль кисневої кислоти:



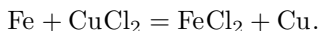
8. Взаємодія металів з деякими неметалами призводить до утворення солі безкисневої кислоти:



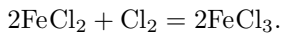
9. Одним з продуктів взаємодії кислоти з металом (якщо така взаємодія взагалі має місце!) завжди є сіль:



10. Активні метали витискують з солей менш активні:

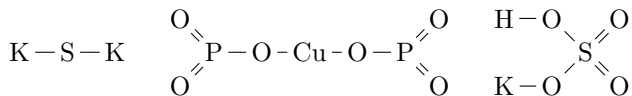


11. Солі можуть бути учасниками окисно-відновних реакцій:



Велике значення для деяких з наведених типів реакції має *правило Бертолме*: реакції відбуваються у тому випадку, коли один з продуктів вибуває зі сфери реакції, тобто випадає у осад, виділяється у вигляді газу або малодисоційованої сполуки.

Графічні формули солей, як правило, легко будуються на основі формул відповідних кислот:



3. Будова атома

3.1. Вступ

Атом є хімічно неподільною частинкою. Проте різниця у хімічних властивостях різних елементів вказує на те, що хімічна поведінка атома зумовлена його будовою. Так, метали і неметали повинні відрізнятися між собою саме будовою атома. Тому на початку ХХ сторіччя, коли вже був накопичений великий експериментальний матеріал по властивостях багатьох елементів та їх сполук, питання розробки моделі атома постало дуже актуально. Зазначимо, що будова атома є фізичною проблемою, яка стосується хіміків. Тому серед дослідників будови атома зустрічаються лише фізики.

Перші спроби створення теорії будови атома Томсона (1904) і Резерфорда (1907) виявилися невдалими. Так, планетарна модель Резерфорда, у відповідності до якої атом складається з масивного позитивно зарядженого ядра і електронів, що обертаються навколо нього, була у протиріччі із законами електродинаміки. Проте саме з цих робіт ми знаємо, що атом складається з масивного позитивно зарядженого ядра (майже вся маса атома сконцентрована у його ядрі!) і електронів, що знаходяться навколо нього. У свою чергу ядро складається з нейтронів і протонів, спільна назва яких – нуклони – вказує на їх належність до ядра (лат. *nucleus* – «ядро»). Отже, елементарними частинками атома є:

- **електрони**, що несуть негативний заряд і мають масу, якою можна знехтувати;
- позитивно заряджені **протони** з масою приблизно рівною атомній одиниці маси і зарядом, котрий збігається за модулем із зарядом електрона;
- **нейтрони** – частинки без заряду, проте з масою протону: $m_n \approx m_p \approx 1$ а.о.м..

Інформація про склад атома передається відповідною формулою. Так, запис $^{13}_6\text{C}$ означає, що вказаний атом містить:

- 6 протонів, адже порядковий номер карбону у Періодичній системі – 6;
- 6 електронів, тому що атом є електронейтральною системою;
- 7 нейтронів, кількість яких визначається через різницю нуклонного числа атома (13) та кількості протонів (6).

Розміри атома та ядра були встановлені саме в експериментах Резерфорда. Для найменшого з атомів – атома водню приймається

$r_{\text{атома}}(\text{H}) = 5 \cdot 10^{-11} \text{ м}$ і $r_{\text{ядра}}(\text{H}) \approx 10^{-15} \text{ м}$. Діаметр атома гідрогену становить $10^{-10} \text{ м} = 1 \text{ \AA}$ і цю величину називають *ангстрем*. За аналогією з атомною одиницею маси, розміри атомів прийнято вказувати у ангстремах. Щоб уявити собі розміри атома, можна використати наступну аналогію (рис. 3.1): коли б атом мав розмір яблука, саме яблуко повинно було б мати розмір земної кулі.

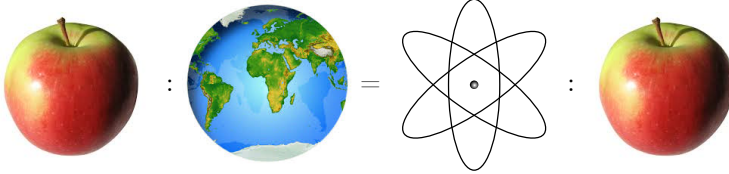
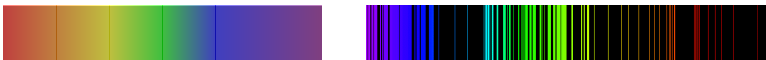


Рисунок 3.1 – Відносні розміри атома

Причиною невдач перших дослідників була спроба описувати стан мікроскопічних об'єктів у термінах, що використовуються класичною фізикою для опису макроскопічних об'єктів. Проте, на початку ХХ сторіччя були зроблені відкриття, які вказували на суттєві відмінності властивостей мікро- і макросвіту.

Порівнюючи випромінення енергії різними джерелами можна побачити важливу різницю (рис. 3.2). Спектр складної системи (Сонце) є безперервним, тоді як у спектрах атомів і молекул присутні смуги.



Спектр Сонця

Спектр Fe

Рисунок 3.2 – Безперервний та смугастий спектри

Пояснення цьому явищу запропонував Планк (1900) у вигляді **квантової гіпотези**: енергія поглинається чи випромінюється лише певними порціями – квантами. При цьому енергія кванта пропорційна частоті коливань ν або зворотно пропорційна довжині хвилі випромінення λ :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

де h – стала Планка ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$), $c \approx 10^8 \text{ м/с}$ – швидкість світла.

Традиційно фізика має справу з об'єктами двох різних типів: частинками і хвилями. Частинки характеризуються масою m , швидкістю v та координатами x, y, z . У той же час для опису хвиль використовують довжину хвилі λ , частоту ν і фазу ϕ . Взаємодія частинок описується законом збереження імпульсу, тоді як взаємодія хвиль – інтерференцією і дифракцією.

У 1924 р. де Бройль запропонував ідею, згідно з якою рух будь-якої частинки масою m та швидкістю v супроводжується розповсюдженням хвилі з довжиною λ (**корпускулярно-хвильовий дуалізм**):

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (3.1)$$

Для електрону маємо наступне: $m_e = 9 \cdot 10^{-31}$ кг, $v_e = 10^6$ м/с і у такому випадку довжина хвилі складає біля 10^{-10} м, а це відповідає міжатомним відстаням у кристалах. Отже кристали речовин можуть слугувати дифракційною решіткою для потоку електронів! Подібні досліди були виконані і гіпотеза де Бройля підтвердилася. Проста модель цих дослідів наведена на рис. 3.3 і 3.4.

Якщо пучок електронів з джерела S_0 проходить крізь єдину щілину S_1 або S_2 , то зображення на екрані відповідає прямолінійному розповсюдженню електронів.

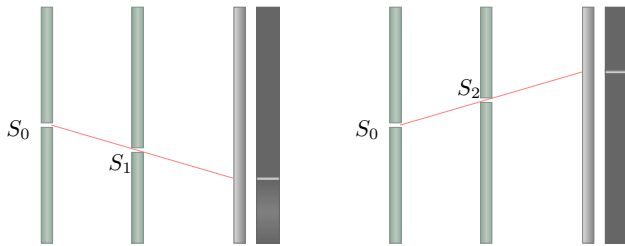


Рисунок 3.3 – Прямолінійний рух електронів

Коли ж відкритими залишаються обидві щілини, ситуація різко змінюється і спостерігається поява інтерференційної картини навіть у випадку, коли електрони вилітають по одному: ймовірність появи електрона у одних місцях вища, а в інших – нижча!

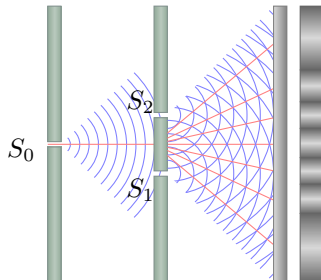


Рисунок 3.4 – Інтерференційна картина для електронів

Ще одна особливість мікросвіту повинна бути врахована при описі будови атома. Відомо, що у макросвіті точність вимірювання фізичної величини обмежена конструкцією приладу: більша точність виміряної величини вимагає більш складного приладу. У мікросвіті крім того *точність вимірювання обмежена власне величиною!* У 1927 р. Гейзенберг сформулював важливе твердження – **принцип невизначеності**. Згідно з цим принципом одночасне визначення деяких характеристик мікрочастинок неможливе. Зокрема неможливо одночасно точно визначити імпульс та координати мікрочастинок, наприклад електрона у атомі:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x > \frac{h}{2\pi},$$

де Δx , Δp_x – похибки визначення координати та імпульсу.

При $\Delta p_x = 10^{-10}$ м невизначеність у швидкості електрона становить 10^6 м/с. Це означає, що невизначеність буде мати порядок самої величини швидкості (див. вище). Якщо ж замість електрона взяти тіло масою 1 кг, то невизначеність буде у 10^{30} разів меншою і складе 10^{-24} м/с, що є дуже малою величиною.

3.2. Рівняння Шредингера

Ньютоном було запропоноване рівняння, котре дозволяє визначити положення частинки x у будь-який момент часу t , виходячи з положення частинки у початковий момент часу x_0 , її швидкості v_0 у цей момент часу, а також сили F , що діє на частинку:

$$x(t) = x_0 + v_0 t + \frac{F t^2}{2m}.$$

Для опису мікрооб'єктів подібне рівняння абсолютно непридатне, адже воно не включає особливості поведінки мікрооб'єктів, що були описані вище. У 1925 р. Шредингер припустив, що стан електрону в атомі краще за все описується рівнянням хвилі, запропоноване Гюйгенсом

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi, \quad (3.2)$$

де Ψ – хвильова функція.

Відомо, що повна енергія електрона E дорівнює сумі потенціальної U та кінетичної енергії $mv^2/2$. Тобто можна записати:

$$(mv^2) = 2(E - U). \quad (3.3)$$

Використовуючи рівняння (3.1) і (3.3) маємо:

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2m(E - U)}. \quad (3.4)$$

Після підстановки (3.4) у (3.2) одержуємо **рівняння Шредингера** для опису стану електрона в атомі:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) = 0. \quad (3.5)$$

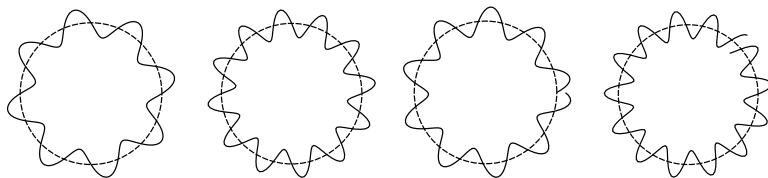
Фізичний зміст Ψ у рівнянні (3.5) не зовсім очевидний; найбільш прийнятною є інтерпретація квадрату хвильової функції. *Добуток $\Psi^2 dV$ визначає ймовірність знаходження електрона у об'ємі dV або електронну густину.* Звісно, електрон знаходиться «десь» біля ядра з ймовірністю 1 (100%):

$$\int_0^\infty \Psi^2 dV = 1.$$

Таким чином, опис поведінки електрона в атомі змінюється: замість опису орбіти (траєкторії) руху електрона використовують опис за допомогою ймовірності знаходження. **Електронною хмарою** називають частину простору, у межах якої ймовірність знаходження електрона перевищує 90%. Теорію, яка використовує подібний опис, називають *квантовою механікою*.

Історичний розвиток ключових ідей будови атома наведено у табл. 3.1.

Звернемо увагу на те, що у теорії Бора можливість руху електронів на певних орбітах постулювалася, тобто приймалася без доказів чи пояснень. З хвильового рівняння квантування виводиться природнім шляхом: хвильова функція електрона повинна бути безперервною (рис. 3.5).

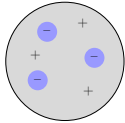
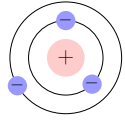
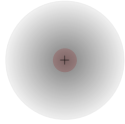


Допустимі рішення
(немає розривів функції)

Недопустимі рішення
(є розрив функції)

Рисунок 3.5 – Обмеження для хвильової функції (безперервність) призводять до появи квантування станів електрона в атомі

Таблиця 3.1 – Еволюція уявлень про будову атома

Автор	Ідея	Модель
Томсон	Атом – позитивно заряджена субстанція с <i>вкрапленими</i> негативно зарядженими електронами. Електрони нерухомі, проте можуть видалятися з атома	
Резерфорд, Бор	Навколо ядра за круговими орбітами <i>обертуються</i> електрони. Енергія електронів та розмір орбіт <i>квантовані</i> . Зміна орбіти розташування супроводжується виділенням або поглинанням енергії	
Шредингер	Навколо ядра <i>розподілені</i> електрони, точне положення яких невідоме. <i>Імовірність</i> знаходження електрона визначається квадратом його хвильової функції	

3.3. Будова одноелектронного атома

Найпростішою моделлю атома є одноелектронний атом. З точки зору квантової механіки такий атом складається з ядра і електрона, стан якого описується хвильовою функцією Ψ . Практично вся маса атома зосереджена у його маленькому ядрі, тому хімічна поведінка визначається, перш за все, взаємодією рухливих електронів сусідніх атомів.

На підставі функції Ψ (для якої хіміки використовують термін **атомна орбіталь** – АО) можна одержати будь-які доступні вимірюванню властивості електрона. Розв'язання рівняння Шредингера пов'язане з великими математичними труднощами. В аналітичному виді його одержують лише для одноелектронних систем (H, He⁺, Li²⁺ і т.п.). Рівняння Шредингера має нескінченну кількість рішень, що описують можливі стани електрона у даному атомі. Це – доволі складні функції, котрі, проте, можуть бути представлені у наступному вигляді:

$$\Psi = f(n, l, m).$$

Тобто хвильова функцію описують набором трьох чисел (параметрів) – n , l і m . Це так звані квантові числа.

n – **головне квантове число** характеризує загальну енергію АО і розмір електронної хмари. Головне квантове число може набувати

цілих значень від 1 до ∞ . Чим більшим є n , тим більше розмір АО і вища енергія електрона на цій орбіталі. Так, для $n = 1$ радіус атома можна оцінити як $5,3 \cdot 10^{-11}$ м і цей радіус збігається з радіусом першої орбіти у моделі Бора. В умовах Всесвіту електрон може знаходитися на орбіталах, яким відповідають достатньо великі значення n . Якщо $n = 42$, то радіус атома становить $9,3 \cdot 10^{-6}$ м, а для $n = 253$ – вже $3,4 \cdot 10^{-4}$ м! Тобто розмір атома не є постійною величиною і суттєво залежить від умов його вимірювання.

l – **побічне (орбітальне) квантове число** характеризує форму АО. Це число для певного електрона має діапазон значень від 0 до $n - 1$, отже залежить від n . Якщо $n = 1$, то l набуває єдиного значення $l = 0$; для $n = 2$ орбітальне число l може набувати два значення: 0 або 1 і т.д. Різним значення l відповідають АО певної форми (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Можливі форми АО

Значення l	Мнемонічне позначення	Форма АО
0	s	сфера
1	p	гантель
2	d	розетка
3	f	складна розетка

m – **магнітне квантове число** відповідає орієнтації АО у просторі. Це – ціле число і його значення m залежать від орбітального квантового числа: $m \in [-l \dots 0 \dots +l]$, тобто *кількість значень* (не самі значення!) m дорівнює $(2l + 1)$. Так, для АО з $l = 1$ існує три орієнтації у просторі ($m = -1, 0, +1$), що відповідають розташуванню «гантелей» уздовж трьох осей – x, y, z , а для сфери ($l = 0, m = 0$) можливий лише один варіант орієнтації.

Хвильову функцію, котра визначається трьома квантовими числами, називають **квантовою коміркою**. Пізніше було встановлено, що стан електрона в атомі характеризується ще одним квантовим числом – **спіновим**. Спін характеризує власний стан електрона і таких станів може бути лише два. Тому спінове число може набувати 2 значення: $1/2$ та $-1/2$. Таким чином, **стан електрона у атомі повністю описується набором чотирьох квантових чисел**. Іноді такий набір чотирьох чисел для електрона називають *спін-орбіталлю*.

Позначаються АО наступним чином: спочатку записується числове значення головного квантового числа, потім – мнемонічне (літерою)

позначення орбітального числа біля якого нижнім індексом подається інформація про магнітне число, наприклад: $2p_x, 4d_{xz}, 4f_{-2}$.

АО з однаковим значенням n , утворюють енергетичний **рівень**. Якщо АО мають однакові значення n і l , вони належать одному **підрівню**. Кількість електронів на рівні чи підрівні у разі необхідності в електронній формулі вказується верхнім індексом: $2s^1, 3d^5$.

У відповідності до принципу мінімуму енергії, електрон у незбудженому атомі розташований на АО з мінімальною енергією, отже для одноелектронного атома це буде орбіталь $1s$. Якщо декілька орбіталей мають однакову енергію, їх називають **виродженими**. В одноелектронному атомі виродженими є АО одного рівня, адже енергія орбіталі у такому атомі визначається лише значенням головного квантового числа і для атома гідрогену вона визначається так:

$$E_n = \frac{13,6}{n^2} \text{ еВ,}$$

де 1 еВ (електронвольт) = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж.

3.4. Будова багатоелектронного атома

Після розгляду найпростішої одноелектронної системи розглянемо багатоелектронні атоми. Наявність декількох електронів призводить до появи міжелектронного відштовхування і це суттєво ускладнює рівняння Шредингера. Настільки, що аналітичного рішення цього рівняння для багатоелектронних систем немає. Проте для більшості практичних задач достатньо знати приблизне рішення. Принципового значення набуває порядок заповнення електронами АО і цей порядок визначається рядом правил. Перше правило полягає у тому, що електрон займає місце на АО з мінімальною доступною енергією (**принцип мінімуму енергії**).

Енергія електрона у багатоелектронному атомі залежить не лише від значення n , але і від значення l (наслідок міжелектронного відштовхування). Цей принцип формулюється як **правило Клечковського**: електрони займають підрівні у порядку збільшення суми $(n + l)$; у випадку рівності сум для двох підрівнів першим заповнюється підрівень з меншим значенням n . Керуючись цим правилом можна розташувати електронні підрівні у порядку їх заповнення електронами:

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p \dots$

Наведений ряд відповідає правилу Клечковського, у чому легко переконатися за допомогою порівняння сум $n + l$ різних підрівнів.

Таблиця 3.3 – Порядок заповнення підрівнів електронами

Підрівень	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s
$n + l$	1+0	2+0	2+1	3+0	3+1	4+0	3+2	4+1	5+0	4+2	5+1	6+0

У багатоелектронному атомі енергія орбіталей 4-го рівня 4s виявляється дещо нижчою за енергію орбіталей третього рівня 3d. Електронна густина зовнішніх орбіталей s типу у значній мірі розподілена у внутрішніх шарах атома, тобто достатньо близько до ядра. У той же час електронна густина d орбіталей сконцентрована на периферії атома. При наявності електронів на внутрішніх рівнях, електрони зовнішнього шару будуть слабше взаємодіяти з ядром через відштовхування від внутрішніх електронів. У цьому полягає сутність **ефекту екранування**. Протилежним за змістом є **ефект проникнення**: зовнішні електрони s типу мають максимуми електронної густини у внутрішніх шарах атома (де ефект екранування відчувається слабше) і таким чином міцніше зв'язані з ядром.

Наступним важливим правилом є (**принцип Паулі**): в атомі не може існувати двох електронів з однаковим набором усіх квантових чисел. З цього принципу випливає, що у одній комірці може знаходитися не більше двох електронів, котрі при цьому повинні мати різні спіни. Керуючись цим принципом можна визначити максимальну кількість електронів на кожному рівні

$$N_{\text{рів}}^{\text{max}} = 2n^2,$$

або підрівні

$$N_{\text{підрів}}^{\text{max}} = 2(2l + 1).$$

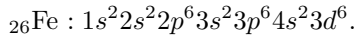
Розраховані за цими формулами значення наведені у табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Максимальна кількість електронів N_{max} на рівні та підрівні

n	N_{max} (рівень)	l	N_{max} (підрівень)
1	2	0(s)	2
2	8	1(p)	6
3	18	2(d)	10
4	32	3(f)	14

Інформація про ємність кожного підрівня дає змогу вказати розподіл за підрівнями будь-якої кількості електронів тобто визначити електронну формулу елемента. Так, Fe має порядковий номер 26. Це

означає, що заряд ядра становить +26 і навколо ядра розподілені 26 електронів. З урахуванням даних табл. 3.3 і 3.4 електронна формула феруму буде такою:



У записі порядок підрівнів змінюють таким чином, щоб орбіталі розташовувалися у порядку збільшення їхнього рівня. Тому замість $4s^2 3d^6$ можна побачити запис $3d^6 4s^2$.

Усі елементи поділяються на **4 сімейства** – s , p , d , f – у залежності від того, який підрівень заповнюється електронами останнім. Fe, очевидно, належить до d сімейства.

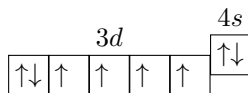
Хімічні властивості атома визначаються найбільш віддаленими від ядра електронами. Такі електрони називають **валентними**: це електрони зовнішнього рівня, а також (за наявності) останнього незаповненого d або f підрівня. Валентними електронами атома феруму є $4s^2$ (зовнішній рівень) і $3d^6$ (незаповнений підрівень) електрони.

Порядок заповнення електронами АО певного підрівня визначається **правилом Хунда**: заповнення у межах підрівня відбувається таким чином, щоб сумарний спін був максимальним. Для характеристики сумарного спіну багатоелектронного атома залучають поняття про *мультиплетність* M :

$$M = 2 \sum_i s_i + 1,$$

де s_i – спін i -го електрона. Сума береться лише за валентними електронами. За значенням мультиплетності виділяють синглетне ($M = 1$, непарних електронів немає), дублетне ($M = 2$, один непарний електрон), триплетне і т.д. стани.

Для опису стану валентних електронів використовують електронографічні формули. У таких формулах комірка (місце для пари електронів) позначається квадратом, а окремий електрон – стрілкою догори чи донизу, залежно від спіну. Для Fe електронографічна формула виглядає так:



Зміст правила Хунда розкривається у порівнянні двох варіантів електронографічної формули для стану $2s^2 2p^2$ (рис. 3.6):



Рисунок 3.6 – Невірна (зліва) та вірна (праворуч) електронографічна формула

Заповнення електронами підрівнів у деяких елементів має певні особливості. Відомо, **що підвищеною стабільністю характеризуються порожні, а також повністю та наполовину заповнені електронами підрівні**. Саме тому у сполуках елементи віддають або отримують певну кількість електронів, що дозволяє їм у вигляді йонів сформувати стійку електронну конфігурацію. Найстійкішими є конфігурації благородних газів з повністю заповненими електронами рівнями. Майже таку ж стійкість будуть мати йони інших елементів з такою ж кількістю електронів. Частинки (атоми та йони) з однаковою кількістю електронів називають *ізоелектронними*.

Таблиця 3.5 – Ізоелектронні частинки зі стійкою конфігурацією

Елемент	Формула	Іон	Формула іона	Благородний газ
Ca	$3s^2 3p^6 4s^2$	Ca^{2+}	$3s^2 3p^6$	Ar
S	$3s^2 3p^4$	S^{2-}	$3s^2 3p^6$	Ar
Na	$2s^2 2p^6 3s^1$	Na^+	$2s^2 2p^6$	Ne
F	$2s^2 2p^5$	F^-	$2s^2 2p^6$	Ne

Наявність у атомі непарних електронів має декілька важливих наслідків. По-перше, сполука, до складу якої входить атом з непарними електронами, найчастіше виявляється забарвленою. Це добре видно з порівняння забарвлення однотипних за складом сполук: CuCl_2 (блакитне) і CaCl_2 (безбарвне), а також FeCl_3 (коричнєве) і AlCl_3 (безбарвне). Проте наявність забарвлення не завжди вказує на присутність непарних електронів в атомі! Наприклад, сполука AgI містить йони Ag^+ і I^- , до складу яких не входять непарні електрони. Між тим аргентум йодид має інтенсивне забарвлення, що пояснюється іншими причинами.

По-друге, наявність непарних електронів в атома викликає появу реакції на магнітне поле. Сполука з таким атомом виявляє *парамагнітні* властивості, тобто втягується у зовнішнє магнітне поле. За відсутності непарних електронів сполука є *діамагнетиком* і з магнітного поля злегка виштовхується.

Іноді стабільна конфігурація може утворитися без втрати або приєднання електронів з утворенням іона, а завдяки зміні порядку заповнення АО електронами. Такий ефект називають «**провал електрона**» і спостерігається він для певних елементів.

Таблиця 3.6 – Приклади провалу електрона

Елемент	Очікувана формула	Точна формула
Cr	$3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$	$3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
Cu	$3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
Pd	$4s^2 4p^6 4d^8 5s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^0$

3.5. Періодична система елементів

Певний порядок заповнення електронами рівнів в атомі призводить до появи періодичності у властивостях елементів. **Періодичний закон** (відкритий у 1869 р. задовго до появи квантової механіки!) можна сформулювати так: властивості елементів та їх сполук знаходяться у періодичній залежності від величини заряду ядер елементів. Графічним виразом Періодичного закону є Періодична система елементів.

У Періодичній системі виділяють вертикальні та горизонтальні ряди – *групи* і *періоди*. Належність елемента до певного періоду визначається максимальним значенням головного квантового числа n зовнішніх електронів у атомі. Група елемента у короткоперіодній формі (табл. 3.7) визначається кількістю валентних електронів, хоча з цього правила є ряд винятків. При цьому елементи s і p сімейств утворюють *головну підгрупу*, а елементи d і f сімейств – *побічну*.

Довгоперіодна форма Періодичної системи (табл. 3.8) рекомендується до використання IUPAC, проте у вітчизняних підручниках із неорганічної хімії не завжди матеріал спирається на цю форму таблиці.

До числа найважливіших властивостей елементів, що змінюються періодично, належать енергія іонізації, радіус атома, спорідненість до електрона й електронегативність.

Енергія іонізації (I , кДж/моль) або **потенціал іонізації** (I , eВ) – мінімальна енергія, потрібна для відриву одного електрона від нейтрального атома. У періоді I зростає, а при переході до нового періоду – різко зменшується (рис. 3.7).

Таблиця 3.7 – Короткоперіодна форма Періодичної системи

	1	2	3	4	5	6	7				8
I	[H]						H				He
II	Li	Be	B	C	N	O	F				Ne
III	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl				Ar
IV	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr	
V	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe	
VI	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn	
VII	Fr	Ra	Ac								

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Таблиця 3.8 – Довгоперіодна форма Періодичної системи

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
[H]																	H	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

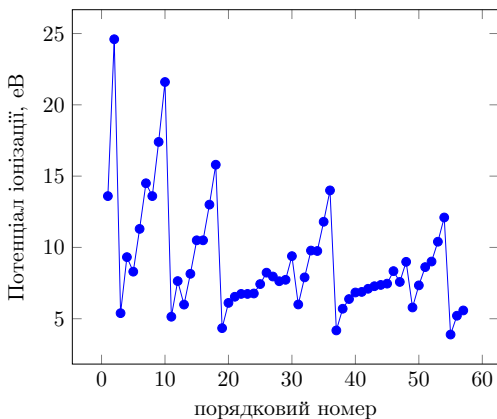


Рисунок 3.7 – Періодична зміна потенціалу іонізації

Радіус атома чи іона визначається розмірами сфери, що описує найвіддаленішу від ядра електронну хмару. Корисні правила для співвідношення радіусів частинок:

- у періоді атомний радіус зменшується:

$$r(\text{Na}) > r(\text{Mg}) > r(\text{Al}) > r(\text{Si}) > r(\text{P}) > r(\text{S}) > r(\text{Cl}) > r(\text{Ar});$$

- у групі атомний радіус зростає:

$$r(\text{Be}) < r(\text{Mg}) < r(\text{Ca}) < r(\text{Sr}) < r(\text{Ba});$$

- з підвищенням ступеня окиснення іону радіус зменшується:

$$r(\text{Fe}) > r(\text{Fe}^{2+}) > r(\text{Fe}^{3+}), r(\text{F}) < r(\text{F}^{-}).$$

Спорідненість атома до електрону (E_e , кДж/моль) – енергетичний ефект приєднання електрона до нейтрального атома з утворенням однозарядного аніона. У періоді цей показник збільшується зліва направо, а у групах – знизу догори, відповідно до зміни неметалічних властивостей елементів. Адже чим більшим є значення E_e елемента, тим сильніше виражені його неметалічні властивості. Немонотонність зміни спорідненості до електрону у періоді пояснюється невивідністю приєднання електрона до атома зі стабільною електронною конфігурацією. Такими атомами у другому періоді є:

- Be ($2s^2$) – заповнений s -підрівень і порожній p -підрівень;
- N ($2s^2 2p^3$) – заповнений s -підрівень і наполовину заповнений p -підрівень;

- Ne ($2s^2 2p^6$) – заповнений s -підрівень і заповнений p -підрівень. Тому для вказаних елементів спостерігається підвищене значення E_e , порівняно із сусідніми елементами.

Відносна електронегативність (ВЕН, χ) представляє собою величину, за допомогою якої оцінюють здатність атома відтягувати на себе електронну густину від сусідніх атомів у сполуці. Існує більше 20 шкал ВЕН, за однією з яких електронегативність визначається як напівсума I та E_e : $\chi = (I + E_e)/2$. У Періодичній системі ВЕН змінюється аналогічно спорідненості до електрона, проте залежність є більш монотонною (рис. 3.8).

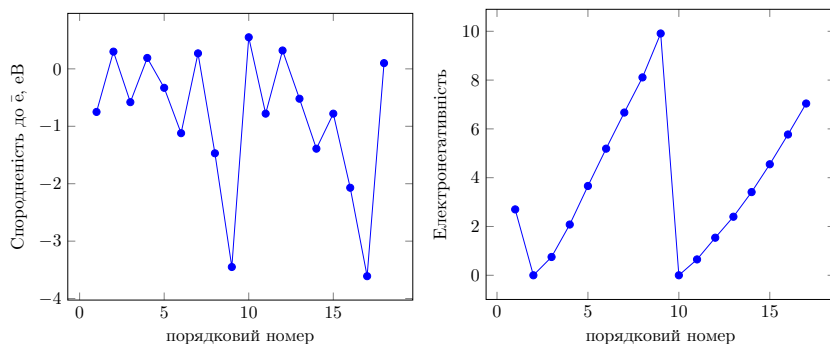


Рисунок 3.8 – Періодична зміна E_e (зліва) та χ (праворуч)

За допомогою ВЕН можна оцінити знак ступеня окиснення елемента у бінарних сполуках: ступінь окиснення є негативним для елемента з більшим значенням ВЕН.

4. Хімічний зв'язок

4.1. Вступ

Уявлення про хімічний зв'язок належить до фундаментальних у сучасній хімії. Фізико-хімічна природа молекулярної речовини визначається її хімічною будовою: взаємодією атомів у молекулах та молекул між собою. Саме на цих питаннях слід акцентувати увагу при вивченні цієї теми.

Більшість речовин (зокрема – органічних) складається не з атомів, а з молекул – продуктів сполучення атомів. Чому атоми об'єднуються у молекули? У відповіді на це питання є 2 принципових аспекти:

- це *енергетично вигідно*;
- це *принципово можливо*: електрони можуть знаходитися у полі дії двох ядер (у молекулі), а не лише одного (у атомі).

Можливість об'єднання атомів у молекули пов'язана з поняттям «хімічний зв'язок». **Хімічний зв'язок** – вид міжатомної взаємодії, зумовлений перекриванням електронних хмар взаємодіючих атомів, що супроводжується зниженням загальної енергії системи. На перший погляд, електронні оболонки сусідніх атомів повинні відштовхуватися одна від одної, адже їхні заряди однакові за знаком. Проте не слід забувати про притягування електронів до ядер атомів! Також слід враховувати квантові ефекти: кількість електронів на підрівнях, а також у комірках є обмеженою, спіни електронів у одній комірці повинні бути протилежними. Врахування вказаних ефектів дозволяє встановити випадки, коли зв'язок утворюється, або передбачити неможливість утворення певних зв'язків.

Хімічний зв'язок у молекулах характеризується енергетичними і структурними параметрами. Під **енергією зв'язку** ($E_{зв}$) розуміють мінімальну енергію, що потрібна для руйнування зв'язку. Енергію зв'язку можна одержати з експериментальних даних про енергетику процесу

$$AB_n = A + nB, Q.$$

Енергія зв'язку у такому випадку дорівнює $E_{зв} = Q/n$. Наприклад: $CH_4 = C + 4H, Q = 1647$ кДж/моль, $E_{зв}(C - H) = 412$ кДж/моль. Чим вище енергія зв'язку, тим зв'язок міцніше. Порівняємо стійкість однотипних простих за будовою молекул HF і HCl. Довідникові дані про енергію зв'язку є такими: $E_{зв}(F - H) = 566$ кДж/моль, $E_{зв}(Cl -$

$H) = 432 \text{ кДж/моль}$. Тому висновок буде однозначним: молекула HF стійкіша до розкладання.

Енергія зв'язку даного атома з елементами однієї групи періодичної системи зменщується зі збільшенням порядкового номеру останніх. Адаже електронні хмари, які беруть участь в утворенні зв'язку, відчувають тим менший вплив, чим більше їхній розмір (віддаленість від ядра атома).

Іншою фундаментальною характеристикою зв'язку є його довжина. **Довжина зв'язку** – рівноважна відстань між центрами взаємодіючих атомів (рис. 4.1). Слід мати на увазі, що довжина одного і того самого зв'язку у різних молекулах може суттєво відрізнятися. Наприклад, довжина зв'язку $\text{O} - \text{H}$ є різною у молекулах $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{H}$ і $\text{H} - \text{O} - \text{H}$.

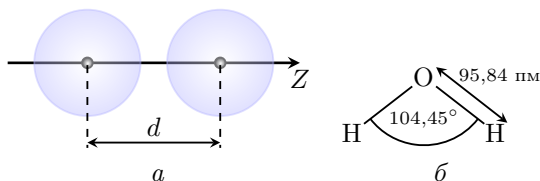
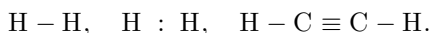


Рисунок 4.1 – Геометричні характеристики зв'язку: a – довжина зв'язку; b – довжина зв'язку і кут між зв'язками у молекулі H_2O

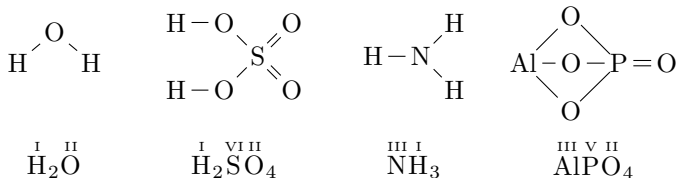
Існує 2 принципових підходи до опису хімічного зв'язку, котрі сьогодні використовують вчені: метод валентних зв'язків і метод молекулярних орбіталей. Перший метод є більш наочним, проте другий має переваги для проведення комп'ютерних розрахунків.

4.2. Метод валентних зв'язків

В основі методу валентних зв'язків (ВЗ) лежить припущення про те, що кожна пара атомів у молекулі утримується разом за рахунок однієї чи декількох спільних електронних пар. Зв'язок, утворений за рахунок спільних електронних пар, називають **ковалентним**. У методі ВЗ, на відміну від методу молекулярних орбіталей, зв'язок є локалізованим і двоелектронним. У випадку, коли пара атомів пов'язана кількома електронними парами, мова йде про кратний зв'язок (подвійний, потрійний). У структурних формулах ковалентний зв'язок позначається рискою або парою крапок:



Здатність атома утворювати ковалентні зв'язки називають **валентністю**. Кількісно валентність атома визначається загальною кількістю зв'язків, що утворює даний атом з іншими у сполуці. Наприклад:



Виділяють два механізми утворення ковалентного зв'язку. Перший – *обмінний* механізм – полягає в об'єднанні непарних електронів двох сусідніх атомів у пару. Схематично на прикладі молекули води це можна представити так (рис. 4.2):

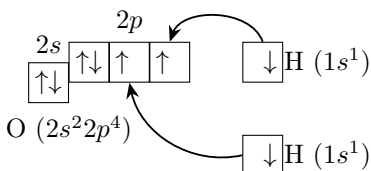


Рисунок 4.2 – Утворення ковалентних зв'язків у молекулі H_2O

В атома кисню є два неспарених $2p$ електрони, а у двох атомів гідрогену – два неспарених $1s$ електрони. У результаті взаємодії утворюється 2 зв'язки у молекулі H_2O . На цьому валентні можливості кисню за обмінним механізмом вичерпані, тому молекула H_3O утворитися не може. Отже, метод ВЗ дозволяє спрогнозувати стехіометрію молекулярних сполук на підставі електронної будови атомів.

Іноді неспарені електрони утворюються за рахунок переходу електронів між підрівнями одного рівня ($ns \rightarrow np$, $np \rightarrow nd$, $ns \rightarrow nd$). Наприклад, карбон у незбудженому стані має 2 неспарених електрони, а при збудженні їхня кількість збільшується до чотирьох (рис. 4.3). Збудження атома потребує витрат енергії, проте вони компенсуються за рахунок утворення додаткових зв'язків.

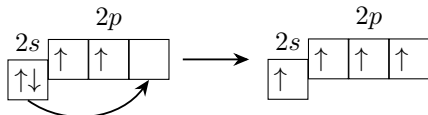


Рисунок 4.3 – Збільшення валентності карбону за рахунок електронного переходу

Другий механізм утворення ковалентного зв'язку реалізується тоді, коли один атом надає пару електронів, а інший – вакантну орбіталь. Частинку, що надає електрони, називають донором, а частинку з вакантною АО – акцептором. Сам механізм утворення зв'язку називають **донорно-акцепторним**. Прикладом утворення донорно-акцепторного зв'язку є приєднання йону F^- до молекули BF_3 . На рис. 4.4 показано утворення одного з трьох зв'язків за обмінним механізмом, а також утворення донорно-акцепторного зв'язку.

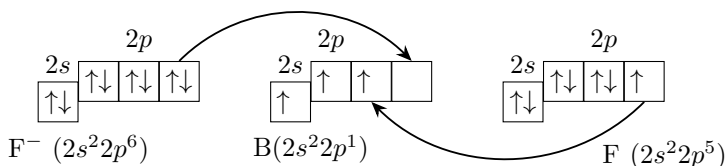


Рисунок 4.4 – Утворення обмінного (праворуч) і донорно-акцепторного (ліворуч) зв'язків у $[BF_4]^-$

Ковалентний зв'язок має певні характеристики, що визначають, зокрема, хімічні властивості сполук. **Полярним** називають зв'язок зі зміщенням спільної електронної пари до одного з атомів. При цьому пара зміщується до атома з більшою відносною електронегативністю (наприклад, у HCl пара зміщена до атома Cl); якщо ж атоми мають однакову електронегативність χ , то зміщення не спостерігається і зв'язок буде **неполярним** (N_2). Із збільшенням різниці електронегативності атомів $\Delta\chi$ спільна електронна пара зміщується до атома з більшою χ все сильніше і цей атом набуває надлишкового негативного заряду. Другий атом при цьому набуває надлишкового позитивного заряду тієї ж величини. За умови $\Delta\chi > 1,7$ пара зміщується настільки, що атоми фактично перетворюються на іони і такий зв'язок вважають **іонним** (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Класифікація зв'язків за ступенем полярності

$\Delta\chi$	0	0,5	1,0	1,5	1,7	2,0	2,5	3,0
% іонності	0	6	22	43	50	63	79	89
Тип	неполярний		полярний			іонний		

Кількісно полярність зв'язку більш інформативно характеризується вектором дипольного моменту: $\mu = \delta l$, де l – вектор, спрямований уздовж зв'язку від атома з негативним зарядом, δ – частковий заряд на атомі. Полярність молекули у цілому визначається геометричною

сумою дипольних моментів усіх її зв'язків: молекула буде полярною лише тоді, коли сума векторів дипольних моментів окремих зв'язків не дорівнює нулю. На рис. 4.5 наведено приклад неполярної молекули.

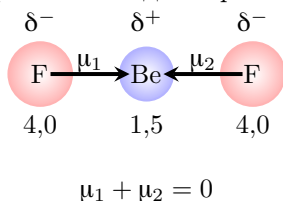


Рисунок 4.5 – Полярність окремих зв'язків та молекули у цілому. Під атомами наведені відповідні значення χ

Будь-яка двохатомна молекула, в якій атоми мають різну відносну електронегативність, повинна бути полярною. Не є винятком і молекула HF, для якої експериментальне значення дипольного моменту становить $\mu = 6 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Виходячи з довжини зв'язку у цій молекулі $d(\text{H} - \text{F}) = 9,2 \cdot 10^{-11}$ м, можна визначити заряди на атомах: вони становлять приблизно $\delta = 0,42e$.

Під **насичуваністю** ковалентного зв'язку розуміють її утворення між двома (а не трьома чи більше) атомами. Ця характеристика зв'язку впливає з його квантовохімічної природи: у одній комірці може розташуватися лише пара електронів. Саме насичуваність визначає стехіометрію молекулярних сполук.

Геометрична форма молекул з ковалентними зв'язками є наслідком **спрямованості** зв'язку. Ковалентний зв'язок спрямований у бік максимального перекриття електронних хмар взаємодіючих атомів. За спрямованістю розрізняють σ , π і δ зв'язки (рис. 4.6). Якщо підвищення електронної густини спостерігається уздовж осі, що проходить через ядра атомів, то зв'язок належить до σ типу. Коли електронна густина концентрується над та під лінією зв'язку – утворюється π зв'язок, а δ зв'язок утворюється при перекриванні хмар за площиною, яка перпендикулярна лінії зв'язку.

Існує залежність між симетрією електронної хмари та можливим типом зв'язку: σ зв'язки утворюють АО будь-якої симетрії, π зв'язки не утворюють s орбіталі, а δ – s і p орбіталі.

4.3. Геометрична форма молекул

Для опису геометричної форми молекул у рамках теорії ВЗ використовують поняття про гібридизацію. Під **гібридизацією** розу-

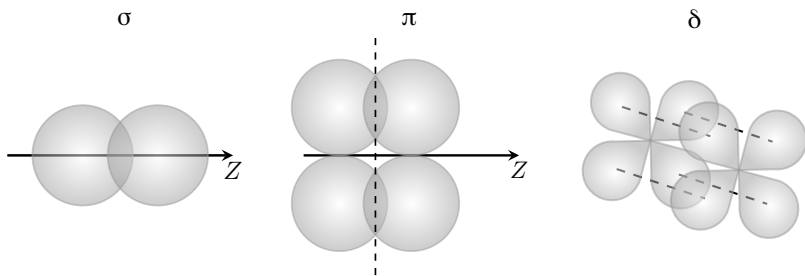


Рисунок 4.6 – Типи спрямованості хімічного зв'язку

міють змішування АО різної енергії та симетрії з утворенням нових – гібридних – орбіталей з однаковою формою та енергією.

Зі схеми утворення BeF_2 випливає, що 2 зв'язки у цій молекулі повинні відрізнятись, адже вони утворені електронами з АО різної симетрії – s і p . Проте експеримент показує, що зв'язки однакові. Тому робиться припущення про утворення двох гібридних sp орбіталей, котрі утворюють два зв'язки (рис. 4.7). Ідея полягає у тому, що **при гібридизації (змішуванні) n різних АО утворюється стільки ж однакових за енергією та симетрією гібридних АО.**

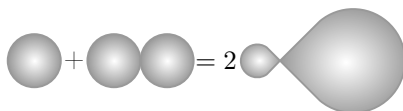







Рисунок 4.7 – Утворення двох sp -гібридних орбіталей

Форма молекули AB_n визначається простим правилом: гібридні АО намагаються розташуватися у просторі на максимальному віддаленні одна від одної. У табл. 4.2 представлені форми молекули, котрі відповідають різним типам гібридизації.

Визначення типу гібридизації центрального атома частинки AX_n (та форми цієї частинки) можна описати простим алгоритмом.

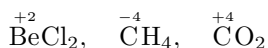
1. Визначають ступінь окиснення центрального атома.
2. Записують електроннографічну формулу йона.
3. Визначають тип гібридизації АО центрального атома: гібридизуються n АО (вакантні у катіона і заповнені – у аніона) у порядку зростання енергії.
4. Геометрія визначається типом гібридизації АО центрального атома та кількістю атомів навколо нього!

Таблиця 4.2 – Залежність форми молекули від типу гібридизації

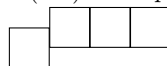
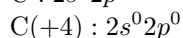
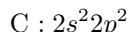
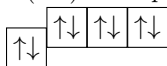
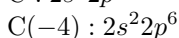
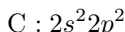
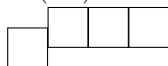
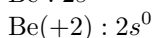
Тип гібридизації	Форма молекули	Вигляд
sp	лінійна	
sp^2	трикутна	
sp^3	тетраедрична	
sp^3d	тригонально-біпірамідальна	
sp^3d^2	октаедрична	

Наведемо приклад використання алгоритму для аналізу форми молекул BeCl_2 , CH_4 і CO_2 .

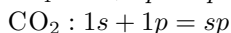
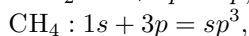
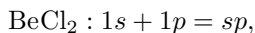
1. Ступені окиснення центрального атома



2. Електронографічні формули



3. Тип гібридизації АО центрального атома:



4. Форма молекули CH_4 є тетраедричною, а молекули BeCl_2 і CO_2 мають лінійну будову. В останній молекулі окрім двох σ зв'язків є ще два π зв'язки. Проте на форму молекули зв'язки π типу не впливають, адже такі зв'язки завжди утворюються між атомами, що вже пов'язані σ зв'язком.

Зауважимо, що неподілені електронні пари також впливають на форму молекули, причому їх вплив майже такий самий, що й у спільних електронних пар. Наприклад, у H_2O кут НОН наближається за значенням до тетраедричного (104,5) як при sp^3 гібридизації: дві комірочки беруть участь в утворенні зв'язку і дві комірочки містять неподілені пари (рис. 4.8). За відсутності гібридизації кут НОН повинен становити 90, адже це – кут між АО p типу в ізольованому атомі.

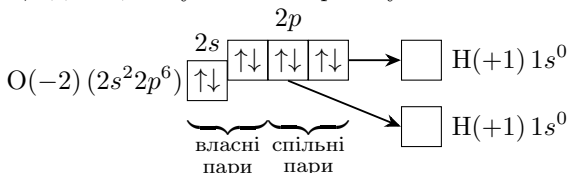


Рисунок 4.8 – Гібридизація за участю спільних та власних електронних пар

Такий самий вплив, що і неподілені електронні пари, мають неспарені електрони центрального атома. Цей вплив добре ілюструє порівняння структури двох частинок – молекули NO_2 і йону NO_2^+ (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Порівняння будови частинок NO_2 і NO_2^+

Частинка	NO_2	NO_2^+
Ступінь окиснення центрального атома	+4	+5
Електронографічна формула		
Тип гібридизації	sp^2	sp
Форма частинки		

4.4. Метод молекулярних орбіталей

Загальні положення

Метод молекулярних орбіталей (МО) є квантовохімічним методом опису хімічного зв'язку, в основі якого лежить розв'язання рівняння Шредингера у тому чи іншому наближенні. У цьому методі молекули та інші багатоатомні системи (іони, радикали) розглядають як «багатоядерні атоми». Електрони у таких системах знаходяться у полі дії всіх ядер, тобто розташовані на орбіталях, що охоплюють усю частинку (молекулу). Ці орбіталі відповідно називають молекулярни-

ми. МО мають деякі спільні риси з АО. Наприклад, стан електрона на МО, так само як і на АО, визначається правилами Хунда та Паулі, а також принципом мінімуму енергії.

Виходячи з того, що атоми будь-якої молекули здатні існувати окремо і характеризуються певним набором АО, розумно припустити, що МО молекули є комбінацією АО її складових – атомів. Визначення МО є досить складною математичною процедурою навіть якщо відомі усі складові частини МО (у методі молекулярних орбіталей як лінійної комбінації атомних орбіталей – МО ЛКАО – ними є АО атомів, що складають молекулу). Але, не вдаючись до математичних розрахунків, можна отримати деякі результати на якісному рівні.

Хвильова функція Ψ , яка є рішенням рівняння Шредингера, може мати один з двох знаків: + або -. Це не має принципового значення для розподілу електронної густини у просторі, адже фізичний зміст має лише Ψ^2 . Але при утворенні хімічного зв'язку електронні хмари (АО) перекриваються, що відповідає математичній операції додавання. При взаємодії двох АО, яким відповідають функції Ψ_1 та Ψ_2 , в області їх перекривання можливі два випадки:

- а) функції мають однакові знаки;
- б) знаки функцій різні.

Для кращого розуміння наслідків перекривання АО слід пригадати, що Ψ описує хвилю. Взаємодія двох хвиль може бути описана за допомогою інтерференційної картини: дві хвилі підсилюють одна одну коли їх фази збігаються. Подібна ситуація спостерігається для хвильових функцій. У випадку а) електронна густина підвищується в області перекривання АО, а у випадку б) – навпаки. МО, що утворені за типом а), називають зв'язувальними, а за типом б) – розслаблювальними. За типом перекривання МО класифікують аналогічно до АО, тобто існують σ , π та δ МО (див. рис. 4.6). Сказане ілюструє рисунок 4.9.

Таким чином, АО можуть утворювати зв'язувальні, розслаблювальні та незв'язувальні МО. Останні фактично відповідають таким АО, що не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку.

Загальні правила, що використовуються у методі МО:

- МО утворюються з АО взаємодіючих атомів, при цьому кількість вихідних АО співпадає з кількістю утворених МО.
- АО взаємодіючих атомів повинні мати відповідне взаємне розташування (іншими словами – мати однаковий тип симетрії): очевидно,

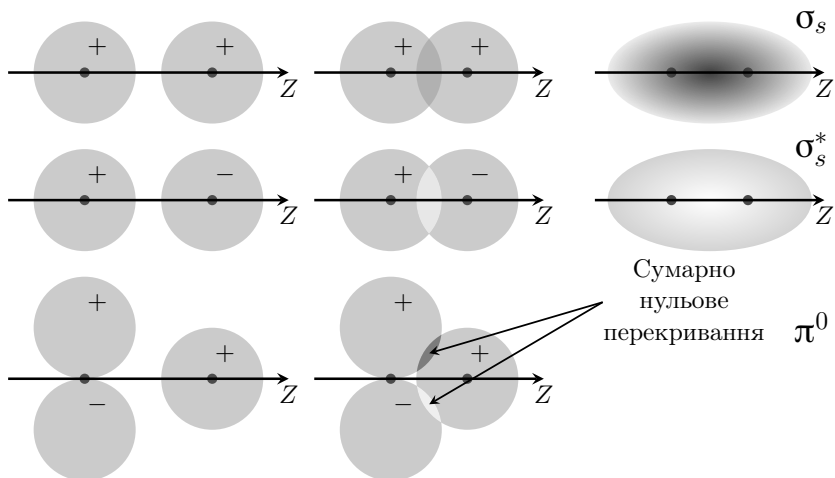


Рисунок 4.9 – Механізм утворення зв'язувальних (σ_s), розслаблювальних (σ_s^*) та незв'язуючих (π^0) молекулярних орбіталей

що орбіталь p_x одного атома може перекриватися лише з такою ж АО іншого атома і не може перекриватися з АО p_y .

• Енергії вихідних АО повинні бути близькими. Цей принцип дозволяє брати до уваги лише АО валентного рівня: саме для цих АО перекривання буде максимально можливим. Велика різниця в енергіях АО сусідніх атомів може призвести до утворення незв'язувальних МО, коли електронна пара з вихідної АО певного атома залишається в нього і після утворення молекули.

Будова найпростіших молекул

Подивимось на порядок заповнення електронами МО у двоатомних молекулах (A_2) елементів другого періоду. У атомів елементів цього періоду валентними є АО другого енергетичного рівня: $2s$, $2p_x$, $2p_y$ та $2p_z$. Розташуємо для визначеності атоми молекули уздовж осі z і отримаємо таку картину утворення МО.

1. $2s$ АО обох атомів утворюють дві МО. Ці МО належать до σ типу: будь-яка МО, що утворена за участі АО s типу завжди належить до σ типу. Одна з цих МО буде зв'язувальною, а друга – розслаблювальною, як це показано на рис. 4.9. Їх позначають σ_s та σ_s^* відповідно.

2. Шість АО p -типу утворюють 6 МО. Але ці МО мають різний тип. Перекривання $2p_z$ АО відбувається уздовж осі z , тому дві утворені

МО належать до σ типу. Їх позначають σ_z та σ_z^* . Чотири інші АО утворюють дві пари МО π типу – π_x, π_y та π_x^*, π_y^* .

Порядок заповнення електронами МО визначають за принципом найменшої енергії; аналогічний принцип діє при заповненні електронами АО в атомі. За енергією отримані МО розташовані у такому порядку (рис. 4.10):

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

Але цей порядок може порушуватись. Це відбувається тому, що після заповнення σ_s та σ_s^* МО уздовж осі z спостерігається підвищення електронної густини. За умови невеликої енергетичної різниці між π_x, π_y та σ_z МО електрон може розташовуватись не на σ_z , а на одній з π -орбіталей. Такий порядок заповнення МО – $\pi_x = \pi_y < \sigma_z$ – спостерігається для елементів першої половини другого періоду (до N включно).

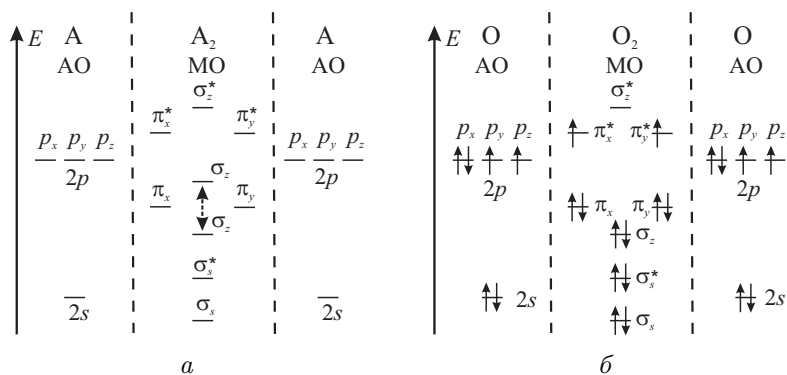


Рисунок 4.10 – Розподіл за енергією АО елементів II періоду А та МО молекул, що утворені цими елементами: а – загальна картина; б – МО молекули O_2

Коли електронами повністю заповнені π_x, π_y та σ_z МО енергія останньої стає нижчою за π_x та π_y . Це відповідає відомому з методу ВЗ твердженню: σ зв'язок завжди міцніший за π . Метод МО дещо модифікує це твердження.

Порядок заповнення електронами МО у двохатомних молекулах елементів другого періоду наведено у табл. 4.4. Як бачимо, визначення типу МО і порядку їх заповнення у молекулі є найскладнішим завданням у методі МО. Розподіл певної кількості електронів по отри-

маних МО не створює труднощів, але саме він визначає фізико-хімічні властивості молекул.

Якщо частинка (молекула або іон) має на МО неспарені електрони, то вона буде *парамагнітною*. Це означає, що речовина буде втягуватися у зовнішнє магнітне поле. При відсутності неспарених електронів у частинки речовина буде виштовхуватися з магнітного поля, тобто виявляти *діамагнітні* властивості.

Порядок зв'язку (ПЗ) у двохатомній частинці визначається за формулою

$$\text{ПЗ} = (N_{\text{зв}} - N_{\text{роз}})/2,$$

де $N_{\text{зв}}$, $N_{\text{роз}}$ – кількість електронів на зв'язувальних та розслаблювальних МО відповідно.

При $\text{ПЗ} > 0$ частинка здатна (з точки зору методу МО) до існування, а у випадку $\text{ПЗ} = 0$ частинка не утворюється. Тому частинки Be_2 та Ne_2 у природі не знайдено.

Таблиця 4.4 – Розподіл електронів по МО молекул типу A_2 елементів другого періоду

АО	МО	АО
$\text{Li}(2s^1 2p_x^0 2p_y^0 2p_z^0)$	$\text{Li}_2(\sigma_s^2 \sigma_s^{*0} \pi_x^0 \pi_y^0 \sigma_z^0 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0})$	$\text{Li}(2s^1 2p_x^0 2p_y^0 2p_z^0)$
$\text{Be}(2s^2 2p_x^0 2p_y^0 2p_z^0)$	$\text{Be}_2(\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^0 \pi_y^0 \sigma_z^0 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0})$	$\text{Be}(2s^2 2p_x^0 2p_y^0 2p_z^0)$
$\text{B}(2s^2 2p_x^1 2p_y^0 2p_z^0)$	$\text{B}_2(\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^1 \pi_y^1 \sigma_z^0 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0})$	$\text{B}(2s^2 2p_x^1 2p_y^0 2p_z^0)$
$\text{C}(2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0)$	$\text{C}_2(\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^0 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0})$	$\text{C}(2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0)$
$\text{N}(2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1)$	$\text{N}_2(\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0})$	$\text{N}(2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1)$
$\text{O}(2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1)$	$\text{O}_2(\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1} \sigma_z^{*0})$	$\text{O}(2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1)$
$\text{F}(2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1)$	$\text{F}_2(\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2} \sigma_z^{*0})$	$\text{F}(2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1)$
$\text{Ne}(2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2)$	$\text{Ne}_2(\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2} \sigma_z^{*2})$	$\text{Ne}(2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2)$

Слід звернути увагу на суттєву відмінність у трактуванні хімічного зв'язку методами ВЗ та МО. Перший метод розглядає лише частинки, у яких зв'язок утворений парою електронів. У рамках методу МО це відповідає цілим значенням ПЗ. Але у природі відомі частинки типу H_2^+ , де зв'язок утворений не парою, а одним електроном. У методі ВЗ такі частинки або не розглядають, або роблять додаткові припущення щодо зв'язку в них (електронодефіцитні зв'язки). У рамках

методу МО частинка H_2^+ має ПЗ = 0,5 (>0) і може існувати так само, як і частинка з ПЗ = 1.

Розглянемо, наприклад, гомоатомні частинки, утворені атомами кисню. Нейтральний атом кисню має 6 валентних електронів (два на $2s$ підрівні та чотири на $2p$ підрівні), тому у частинці O_2 маємо 12 електронів, які необхідно розташувати на МО. Катіони та аніони, що утворені з молекули O_2 , мають різну кількість електронів, але порядок заповнення МО не змінюється. Серед наведених у таблиці 4.5 частинок парамагнітними будуть O_2 , O_2^+ , і O_2^- , а діамагнітними – O_2^{2+} і O_2^{2-} .

Утворення частинок типу АВ, у яких атоми мають різну відносну електронегативність (ВЕН), майже не відрізняється від утворення розглянутих вище частинок A_2 . Порядок розташування МО за енергією не змінюється, але змінюється значення енергії МО. З огляду на те, що АО атома з більшою ВЕН мають нижчу енергію, вони розташовані нижче відповідних АО іншого атома. Тому зв'язуючі МО утворені з більшим внеском від АО атома з більшою електронегативністю, а розслаблювальні МО – з більшим внеском АО другого атома.

4.5. Невалентні типи зв'язку

Крім ковалентного типу зв'язку виділяють ще йонний та металічний. **Йонний зв'язок** (рис. 4.11,а) реалізується у кристалах сполук, що утворені атомами з великою різницею ВЕН (NaF , CsCl). Спільна електронна пара у таких сполуках практично повністю відтягнута до елемента з більшою ВЕН і фактично у кристалі існують відповідні йони. Взаємодія йонів описується законом Кулона, тому йонний зв'язок не характеризується насичуваністю та спрямованістю, на відміну від ковалентного зв'язку. Саме тому речовини з йонним зв'язком

Таблиця 4.5 – Електронна будова частинок $\text{O}_2^{q\pm}$

Частинка	Кількість валентних \bar{e}	Розподіл електронів по МО	ПЗ	Приклад
O_2	12	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1} \sigma_z^{*0}$	2	O_2
O_2^+	11	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0}$	2,5	$\text{O}_2[\text{PtF}_6]$
O_2^{2+}	10	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0}$	3	O_2F_2
O_2^-	13	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*1} \sigma_z^{*0}$	1,5	KO_2
O_2^{2-}	14	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2} \sigma_z^{*0}$	1	H_2O_2

мають велику енергію зв'язку у перерахунку на моль іонів. На відміну від молекулярних кристалів (CO_2 , I_2), що мають низькі температури плавлення, іонні кристали важкоплавкі. Йони у вузлах кристалічної решітки можуть лише коливатися, але не вільно рухатися. Тому йонні сполуки неелектропровідні.

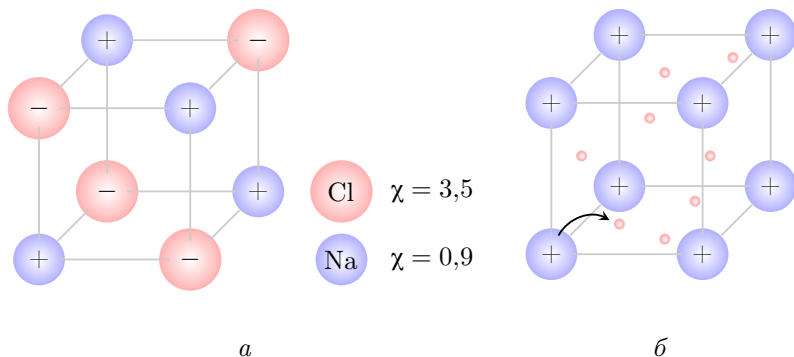


Рисунок 4.11 – Утворення йонного (а) і металевого (б) зв'язку

Металевий зв'язок (рис. 4.11,б) існує у кристалах металів. Через низький потенціал іонізації атоми металів легко втрачають валентний електрон (або декілька електронів). У кристалічному стані це призводить до делокалізації електронів у межах усього кристалу: остов кристалу складають катіони метала, а порожнечі між ними заповнені електронами, що вже не належать певному атому (електронний газ). Такий механізм утворення зв'язку пояснює високу електричну і теплову провідність металів.

Хімічний зв'язок у більшості речовин має змішаний характер. Зокрема це означає, що не існує чіткої межі між різними типами зв'язку. Зв'язок у більшості органічних та неорганічних сполук є сумішшю ковалентного та йонного зв'язку (рис. 4.12). У металах та сплавах до чисто металічного зв'язку додається ковалентний. Деякі неорганічні сполуки (оксиди, нітриди тощо) комбінують металічний та йонний зв'язок і належать до так званих ізоляторів Мотта.

4.6. Типи кристалічних ґраток

Більшість твердих речовин має кристалічну будову, яка характеризується чітким розташуванням частинок. Якщо з'єднати частинки

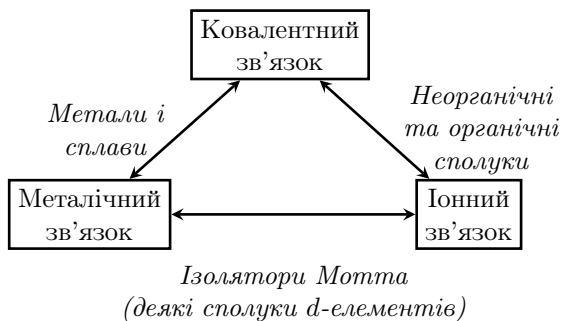


Рисунок 4.12 – Типи зв'язку у сполуках

умовними лініями, то вийде просторовий каркас, який називають **кристалічною ґраткою**. Точки, в яких розміщені частинки кристалу, називають вузлами ґратки. У вузлах уявної ґратки можуть перебувати атоми, іони або молекули.

Залежно від природи частинок, розташованих у вузлах, і характеру зв'язку між ними, розрізняють чотири типи кристалічних ґраток: іонну, металічну, атомну і молекулярну.

Іонними називають ґратки, у вузлах яких знаходяться іони. Їх утворюють речовини з іонним зв'язком. У вузлах таких ґраток розташовуються позитивно і негативно заряджені іони, зв'язані між собою електростатичною взаємодією. Іонні кристалічні ґратки мають солі, луги, оксиди активних металів. Йони можуть бути простими чи складними. Наприклад, у вузлах кристалічної ґратки натрій хлориду знаходяться прості іони натрію Na^+ і хлору Cl^- , а у вузлах ґратки калій сульфату чергуються прості іони калію K^+ і складні сульфат-іони SO_4^{2-} . Зв'язки між іонами в таких кристалах є міцними. Тому іонні речовини є твердими, тугоплавкими, нелеткими. Такі речовини добре розчиняються у воді.

Металічними називають ґратки, які складаються з позитивних іонів та атомів металу і вільних електронів. Їх утворюють речовини з металічним зв'язком. У вузлах металічної ґратки знаходяться атоми та іони (то атоми, то іони, в які легко перетворюються атоми, віддаючи свої зовнішні електрони в загальне користування). Такі кристалічні ґратки є характерними для простих речовин металів і сплавів. Температури плавлення металів можуть бути різними (від -37°C у ртуті до 3422°C у вольфраму), але всі метали мають характерний металічний

блиск, ковкість, пластичність, добре проводять електричний струм і тепло.

Атомними називають кристалічні ґратки, у вузлах яких знаходяться окремі атоми, зв'язані ковалентними зв'язками. Такий тип ґратки має алмаз – одна з алотропних видозмін карбону. До речовин з атомною кристалічною ґраткою відносяться графіт, кремній (силіцій), бор, германій, а також складні речовини, наприклад, карборунд SiC , кремнезем, кварц, гірський кришталь, пісок, до складу яких входить силіцій(IV) оксид SiO_2 . Таким речовинам притаманні висока міцність і твердість. Так, алмаз є найтвердішою природною речовиною. У речовин з атомною кристалічною ґраткою дуже високі температури плавлення і кипіння. Наприклад, температура плавлення кремнезему – $1728\text{ }^\circ\text{C}$, а у графіту вона ще вище – $4000\text{ }^\circ\text{C}$. Атомні кристали практично нерозчинні.

Молекулярними називають ґратки, у вузлах яких знаходяться молекули, пов'язані слабкою міжмолекулярною взаємодією. Незважаючи на те, що всередині молекул атоми поєднані дуже міцними ковалентними зв'язками, між самими молекулами діють слабкі сили міжмолекулярної взаємодії. Тому молекулярні кристали мають невелику міцність і твердість, низькі температури плавлення і кипіння. Багато молекулярних речовин при кімнатній температурі є рідинами і газами. Такі речовини леткі. Наприклад, кристалічні йод і твердий карбон(IV) оксид («сухий лід») випаровуються, не переходячи в рідкий стан. Деякі молекулярні речовини мають запах. Такий тип ґратки мають прості речовини в твердому агрегатному стані: благородні гази з одноатомними молекулами (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), а також неметали з двох- і багатоатомними молекулами (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , I_2 , O_3 , P_4 , S_8). Молекулярну кристалічну ґратку мають також речовини з ковалентними полярними зв'язками: вода – крига, твердий амоніак, кислоти, оксиди неметалів. Більшість органічних сполук теж являють собою молекулярні кристали (нафталін, цукор, глюкоза).

4.7. Міжмолекулярна взаємодія

Атоми сусідніх молекул можуть взаємодіяти між собою. Як правило, суттєвого перекривання електронних хмар при цьому не спостерігається, тому міжмолекулярна взаємодія має переважно електростатичну природу. Виняток становить лише водневий зв'язок, природа якого є донорно-акцепторною.

Електростатичною є орієнтаційна, індукційна та дисперсійна взаємодія. **Орієнтаційна взаємодія** реалізується між полярними молекулами (рис. 4.13). Внаслідок поляризації (зміщення спільних електронних пар) у полярних молекулах з'являються заряди на атомах. *Заряджені атоми сусідніх молекул можуть взаємодіяти між собою!* Спочатку сусідні молекули орієнтовані хаотично, проте внаслідок того, що атоми з протилежним зарядом взаємно притягуються, з однаковим – відштовхуються молекули намагаються орієнтуватися антипаралельно («голова до хвоста»). Цьому заважає тепловий рух, тому взаємний вплив відчувають лише найближчі молекули.

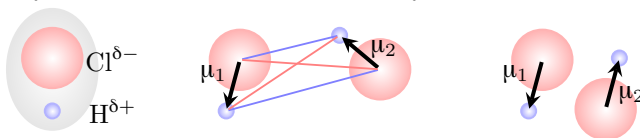


Рисунок 4.13 – Орієнтаційна взаємодія

Індукційна взаємодія має місце тоді, коли під впливом оточення (наприклад, іону) малополярна молекула поляризується і набуває помітного дипольного моменту. Взаємодія такої поляризованої молекули (індуційованого диполя) відповідає індукційній взаємодії (рис. 4.14). Індукційна взаємодія за відсутності збуджувача (іон Na^+ у нашому випадку) доволі слабка! Тому внесок цього типу міжмолекулярної взаємодії у повну енергію є незначним.

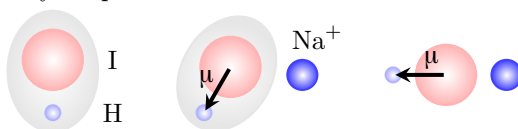


Рисунок 4.14 – Механізм індукційної взаємодії

Дисперсійна взаємодія характеризує взаємний вплив молекул, які не мають постійного дипольного моменту. Як правило, зв'язки у таких молекулах малополярні і молекули у цілому слабо поляризуються.

Усі перелічені типи взаємодії мають загальну назву *ван-дер-Ваальсових*. Їх енергія зменшується зі збільшенням відстані між молекулами r пропорційно r^6 , тому, порівняно з ковалентним зв'язком, вони мають незначну енергію. Наприклад, енергія дисоціації Cl_2 (розрив ковалентного зв'язку) складає 243 кДж/моль, а енергія сублімації кристалу Cl_2 (розрив міжмолекулярних зв'язків) – 25 кДж/моль. По-

рівняння вкладів різних типів міжмолекулярної взаємодії у повну енергію для різних молекул наведено у табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Енергія різних типів міжмолекулярної взаємодії

Молек.	$\mu \cdot 10^{-29}$, Кл·м	Поляризу- емість	Ефект, кДж/моль			E , кДж/моль	$T_{кип}$, К
			орієнт.	індукц.	дисп.		
H ₂	0	0,20	0	0	0,17	0,17	20,21
Ar	0	1,63	0	0	8,48	8,48	76
Xe	0	4,00	0	0	18,4	18,4	167
CO	0,39	1,99	0	0	8,79	8,79	81
NCI	3,4	2,63	3,34	1,00	16,72	21,05	188
NBr	2,57	3,58	1,09	0,71	28,42	30,22	206
HI	1,25	5,40	0,58	0,30	60,47	61,36	238
NH ₃	4,95	2,21	13,28	1,55	14,72	29,55	240
H ₂ O	6,07	1,48	36,32	1,92	8,98	47,22	373

Донорно-акцепторна міжмолекулярна взаємодія реалізується за тим самим механізмом, що і внутрішньомолекулярний зв'язок. Молекули, до складу яких входить атом з неподіленою парою електронів (атом N у NH₃) можуть взаємодіяти з молекулами, в яких є атом з вакантною АО (атом В у BF₃). Так утворюється сполука BF₃ · NH₃.

Енергія донорно-акцепторного міжмолекулярного зв'язку лежить у межах від 6–12 до 200–250 кДж/моль. При цьому особливим видом такого зв'язку є **водневий зв'язок**, про існування якого свідчить велика кількість експериментальних даних. Водневий зв'язок утворюється лише у сполуках гідрогену з найбільш електронегативними елементами – F, O, N (Cl), котрі здатні перетворити атом гідрогену на катіон H⁺. Механізм утворення такого зв'язку – звичайний донорно-акцепторний (рис. 4.15).

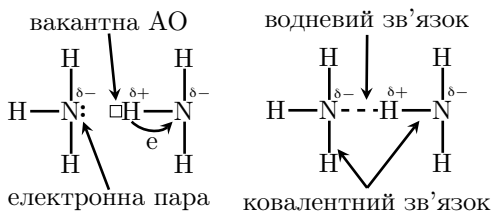


Рисунок 4.15 – Утворення водневого зв'язку

Феномен водневого зв'язку полягає в унікальних властивостях іону H^+ . Ця частинка має розміри ядра атома 10^{-15} м – значно менші, ніж розмір будь-якого катіону ($> 10^{-10}$ м). Тому H^+ легко проникає в електронну оболонку сусіднього атома, з яким він не пов'язаний ковалентним зв'язком. Водневий зв'язок має більшу довжину, ніж звичайний зв'язок, тому іноді його на схемах помічають пунктиром. Легкість утворення і руйнування водневих зв'язків має велике значення для біологічних процесів.

5. Хімічна термодинаміка

5.1. Вступ

Від вивчення будови атомів і молекул, а також речовин, що ними утворюються, слід перейти до розгляду закономірностей перебігу хімічних реакцій. Питання про принципову можливість перебігу певної реакції вирішується термодинамікою, а деталі перебігу реакції – кінетикою.

Об'єктом вивчення у термодинаміці є система. **Система** – це сукупність речовин, що взаємодіють між собою і тим чи іншим способом виділені для розгляду (фактично або подумки). Термодинамічні системи складаються з великої кількості частинок (атомів, молекул тощо) і для опису подібних систем можна використовувати два принципових підходи.

1. *Мікроскопічний* підхід спирається на властивості окремих частинок. У цьому підході властивості речовини намагаються пов'язати з властивостями її складових частинок. Іноді такий підхід виправданий (опис спектрів), проте у більшості випадків встановити математичний зв'язок між властивостями окремих молекул і всієї речовини не вдається.

2. *Макроскопічний* підхід використовує статистичний аналіз, коли для опису використовують властивості великої кількості однакових частинок, проте властивості окремих частинок не впливають на результат. При такому підході одержаний результат не залежить від природи частинок. Тому при використанні макроскопічного підходу можна зробити найбільш загальні висновки. Саме цей підхід використовує класична термодинаміка.

Енергію теплового руху частинок у будь-якій речовині можна представити двома способами. У мікроскопічному підході це – середня кінетична енергія частинок, а у термодинамічному підході ця ж енергія визначається температурою:

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2}kT,$$

де $\langle \rangle$ означає усереднення за усіма частинками, k – стала Больцмана. Визначити швидкість кожної частинки у речовині для подальшого усереднення не представляється можливим, тоді як температуру можна просто виміряти. Звернемо увагу, що температура завжди характеризує одразу всю речовину або велику сукупність частинок.

Термодинаміка у найбільш загальний спосіб, тобто незалежно від природи взятих речовин, вирішує два важливих питання.

1. Чи може даний процес (хімічна реакція) за даних умов відбуватися довільно?
2. Які зміни (у першу чергу – енергетичні) супроводжують перебіг процесу?

Крім поняття про систему, принциповими є також наступні поняття. **Фазою** називають частину системи, що має однаковий склад і властивості за всім своїм об'ємом, і відділена від інших частин системи поверхнями розділу. **Гомогенні** системи складаються з однієї фази, а **гетерогенні** – з двох або більше фаз. **Компонентами системи** називають індивідуальні речовини необхідні та достатні для утворення цієї системи, які здатні існувати незалежно від системи. Ілюстрацією наведених визначень може бути рис. 5.1. При змішуванні компонентів системи спочатку утворюється гетерогенна система з кристалів солі і розчину над ними. З часом кристали розчиняються і система перетворюється на гомогенну, адже тепер вона складається лише з однієї фази – розчину купрум (II) сульфату.

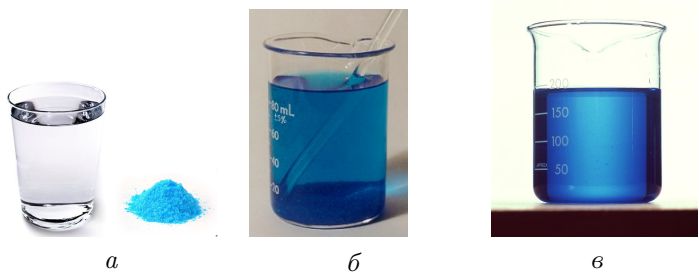


Рисунок 5.1 – Утворення системи: *a* – компоненти системи (H_2O і $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), *б*, *в* – двох- і однофазна системи

Стан системи характеризується певними значеннями **термодинамічних параметрів**. Такими параметрами є, наприклад, тиск, температура і об'єм (P , T , V). Термодинамічні параметри можуть характеризувати певний стан системи. Тоді вони не залежать від шляху переходу системи у цей стан і мають назву **параметрів стану**. Існують і параметри що характеризують певний процес – перехід системи з одного стану в інший.

Рівноважний стан системи характеризується сталістю параметрів стану в усьому об'ємі кожної фази та незмінністю їх у часі. Від псевдорівноважного стану рівноважний відрізняється тим, що при незначній зміні параметрів система також незначно відхиляється від стану рівноваги, а не змінює його стрибком (рис. 5.2). Такий різкий перехід (з вибухом) спостерігається, наприклад, у випадку із сумішшю O_2 та H_2 : перед вибухом суміш може знаходитися у псевдорівноважному стані тривалий час без якихось змін. Ми будемо розглядати лише рівноважні стани системи.

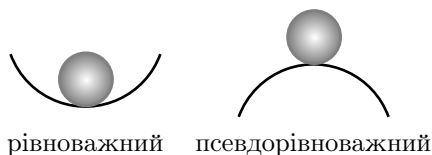


Рисунок 5.2 – Рівноважний та псевдорівноважний стани системи: механічна аналогія

Термодинамічні системи класифікують за ступенем їхньої відділеності від навколишнього середовища.

- *Ізольовані* системи не обмінюються масою й енергією з навколишнім світом. Подібні системи у хімії зустрічаються дуже рідко.
- *Закриті* системи обмінюються енергією, проте не обмінюються масою. У хімії така система представлена закритою корком колбою, в якій проводиться реакція.
- У *відкритих* системах можливий обмін як масою, так і енергією. Ці системи зустрічаються найчастіше.

Стан системи змінюється внаслідок перебігу *процесу*. Процесом може бути як хімічна реакція, так і фізична зміна стану (плавлення, перемішування тощо), тому далі ми будемо обговорювати процеси, маючи на увазі хімічні реакції у першу чергу. Ознакою процесу є зміна параметрів стану системи. Процес можна описати двома шляхами. По-перше, можна вказати зміну параметру стану після перебігу процесу. Наприклад, запис $\Delta T = 10 \text{ K}$ означає, що температура у ході процесу змінилася на 10 градусів. Тут символ Δ означає різницю значень параметра у кінцевому (2) та початковому (1) стані: $\Delta T = T_2 - T_1$.

По-друге, існують термодинамічні параметри, які безпосередньо характеризують процес. До таких параметрів належать теплота Q і робота A процесу. Ці дві характеристики суттєво залежать від того, яким шляхом система перейшла з початкового стану у кінцевий.

Процеси у термодинаміці класифікують за ознакою незмінності одного (або декількох) термодинамічних параметрів при перебігу процесу. Процес може бути:

- *ізотермічним*, якщо незмінною є температура;
- *ізобарним* у випадку сталості тиску;
- *ізохорним*, коли незмінним залишається об'єм системи.

5.2. Закони термодинаміки

Як було зазначено, термодинаміка вивчає найбільш загальні закономірності поведінки систем, побудованих з великої кількості частинок. Тому не дивно, що закони термодинаміки мають широке значення. Терміни та ідеї, котрі зустрічаються у законах термодинаміки, можна побачити навіть у соціології та економіці!

Перший закон термодинаміки

Відомим параметром стану є внутрішня енергія (U) – сукупність усіх видів енергії частинок системи, за винятком потенціальної та кінетичної енергії системи як цілого. Нагадаємо, що саме до внутрішньої енергії входять енергія взаємодії електронів і ядер, хімічних зв'язків, та міжмолекулярної взаємодії. Величина U у процесі при переході зі стану 1 у стан 2 визначається так само, як і для інших параметрів стану: $\Delta U = U_2 - U_1$.

Існує дві причини зміни внутрішньої енергії: теплота і робота. **Теплота** Q є мірою енергії, пов'язаної з хаотичним (тепловим) рухом частинок системи. Коли система одержує певну кількість теплоти, інтенсивність руху її частинок збільшується, а коли втрачає теплоту – зменшується. **Робота** пов'язана з впорядкованою зміною положення (рухом) сукупності частинок системи у зовнішньому полі сил.

1-й закон термодинаміки називає теплоту і роботу причинами зміни внутрішньої енергії та пов'язує їх між собою:

$$\Delta U = Q - A,$$

де Q – кількість теплоти, що передана системі, A – робота системи проти зовнішніх сил. Якщо робота виконується над системою, знак перед A змінюється на протилежний. З фізико-хімічної точки зору ця величина відповідає зміні внутрішнього тепловмісту системи.

Хімічні реакції найчастіше проводять таким чином, щоб єдиним видом роботи була робота розширення газу (робота проти зовнішнього тиску). Виразом для цієї роботи за умови сталого тиску є $A = p\Delta V$.

У такому випадку 1-й закон термодинаміки можна записати так:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (p = \text{const}),$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Суму $U + pV$ називають **ентальпією** системи і позначають H . Виразом першого закону термодинаміки за умови сталого тиску є

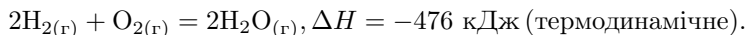
$$Q_p = \Delta H.$$

Якщо процес відбувається при постійному об'ємі ($V = \text{const}$), система не виконує ніякої роботи розширення. За цих умов виразом першого закону термодинаміки буде

$$Q_V = \Delta U.$$

Яким є значення двох останніх рівнянь? Відомо, що функції стану типу H або U неможливо виміряти безпосередньо, у той час як експериментальні величини кількості теплоти Q не є функціями стану, тобто залежать від способу проведення реакції. Проте виявляється, що за умов постійного тиску або постійного об'єму кількість теплоти для процесу не залежить від деталей його проведення. Зазначимо, що для процесу з виділенням теплоти $Q > 0$, а $\Delta H < 0$ і навпаки, для процесу з поглинанням теплоти величина Q є від'ємною, а $\Delta H > 0$.

Реакції, що відбуваються з виділенням теплоти ($\Delta H < 0$), називають **екзотермічними**, а реакції з поглинанням теплоти ($\Delta H > 0$) називають **ендотермічними**. *Тепловим ефектом реакції* називають зміну сумарної ентальпії вихідних речовин при їх перетворенні у продукти реакції. Рівняння реакцій з урахуванням теплових ефектів називають термодинамічними; іноді можна зустріти термохімічні рівняння:



Закон Гесса

Наслідком першого закону термодинаміки, більш вживаним у хімії, є **закон Гесса**. Тепловий ефект реакції не залежить від шляху її перебігу, а визначається лише природою і станом учасників реакції (вихідних речовин і продуктів). Тепловий ефект залежить від агрегатного стану речовин, тому він обов'язково вказується у рівняннях для кожної сполуки в дужках. Іншою особливістю термодинамічних рівнянь є можливість використання нецілих стехіометричних коефіцієнтів.

Закон Гесса можна проілюструвати схемою (рис. 5.3). Просту речовину стибію можна перетворити на SbCl_5 двома шляхами. По-перше, дією Cl_2 можна спочатку одержати проміжний продукт SbCl_3 , а потім доокиснити його у SbCl_5 . Другий шлях – дія надлишку хлору з одержанням одразу SbCl_5 . Закон Гесса стверджує, що для цієї схеми буде виконуватися умова $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

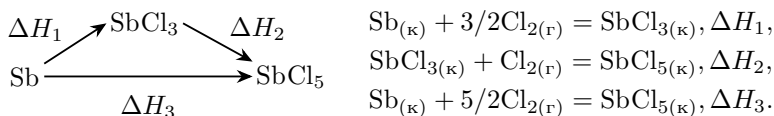
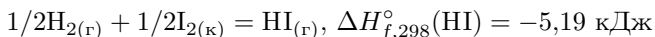


Рисунок 5.3 – Ілюстрація закону Гесса

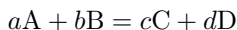
Значення закону Гесса дуже велике. Для реакцій з наведеної схеми виміряти експериментально можна лише ΔH_2 і ΔH_3 , адже окиснити стибій до SbCl_3 без домішок SbCl_5 не вдається! Проте величину ΔH_1 можна просто розрахувати, якщо відомі значення ΔH_2 і ΔH_3 .

Для розрахунків за законом Гесса ключовим є наступне визначення. **Стандартною ентальпією утворення** хімічної сполуки ($\Delta H_{f,298}^\circ$) називають зміну ентальпії у реакції одержання *одного моля* цієї сполуки з простих речовин, стійких за стандартних умов. Під стандартними умовами (не плутати з нормальними умовами) розуміють тиск 101,3 кПа і температуру 298 К. Стандартною ентальпією утворення HI буде тепловий ефект такої реакції:



Стандартні ентальпії утворення простих сполук дорівнюють 0, якщо ці сполуки стійкі за стандартних умов. Так, $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{O}_2) = 0$, а $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{O}_3) > 0$, тому що за стандартних умов стабільною сполукою є кисень, а не озон (O_3), а утворення останнього потребує витрат енергії (реакція його утворення є ендотермічною). $\Delta H_{f,298}^\circ$ – міра стійкості сполуки: чим меншим є $\Delta H_{f,298}^\circ$, тим стійкішою є сполука до розкладу на прості речовини.

В основу розрахунків за термодинамічними рівняннями покладений **наслідок із закону Гесса**: тепловий ефект реакції дорівнює різниці сум ентальпій утворення продуктів реакції та сум ентальпій утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів. Для реакції



тепловий ефект $\Delta H_{p-цїї}$ розраховують наступним чином:

$$\Delta H_{p-цїї}^{\circ} = c\Delta H_f^{\circ}(C) + d\Delta H_f^{\circ}(D) - a\Delta H_f^{\circ}(A) - b\Delta H_f^{\circ}(B), \text{ або}$$

$$\Delta H_{p-цїї}^{\circ} = \sum_{\text{прод.}} n_i \Delta H_{f,i}^{\circ} - \sum_{\text{вихід.}} n_j \Delta H_{f,j}^{\circ}.$$

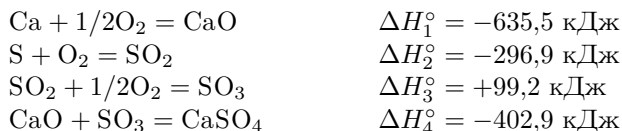
Для реакції $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$ тепловий ефект визначається наступним шляхом:

$$\Delta H_{p-цїї}^{\circ} = 4\Delta H_f^{\circ}(\text{HNO}_3) - 4\Delta H_f^{\circ}(\text{NO}_2) - 2\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2).$$

Спираючись на закон Гесса, можна розраховувати $\Delta H_{p-цїї}$ шляхом комбінування рівнянь деяких відомих реакцій. Наприклад, визначити експериментально ентальпію утворення кальцій сульфату неможливо, адже для цього треба провести наступну реакцію:

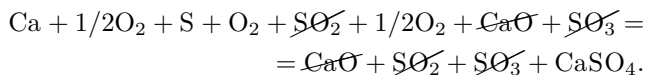


Змішавши кальцій з сіркою і киснем, серед продуктів можна буде знайти не лише CaSO_4 , а й CaO , CaS і SO_2 . Замість спроб безпосереднього експериментального визначення $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CaSO}_4)$ можна діяти інакше. Експериментально можна виміряти наступні 4 теплових ефекти:



Усі ці реакції відбуваються без утворення побічних продуктів, певні труднощі можуть бути лише для реакції синтезу SO_3 , адже ця реакція має характер рівноваги.

Далі наявні реакції слід скомбінувати таким чином, щоб одержати шукане рівняння. Рівняння можна складати між собою (ліву частину з лівою, а праву – з правою), а також множити на ненульовий множник. У нашому випадку кожне рівняння слід взяти у вихідному вигляді (це відповідає множенню на 1) і скласти між собою:



Далі таку саму операцію слід провести з тепловими ефектами реакцій. Отже, $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CaSO}_4) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$. Робимо підстановку й одержуємо шуканий результат:

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CaSO}_4) = -635,5 - 296,9 - 99,2 - 402,9 = -1434,5.$$

Другий та третій закон термодинаміки

Одним з принципів питань у термодинаміці є питання про можливість довільного перебігу певного процесу. Для цього замало визначити $\Delta H_{p-ції}$, адже довільно можуть відбуватися як екзо-, так і ендотермічні реакції. Причина недостатності знання величини $\Delta H_{p-ції}$ для відповіді на питання про довільність перебігу процесу полягає у тому, що 1-й закон термодинаміки не містить у собі подібної інформації. З точки зору першого закону термодинаміки немає ніякої проблеми з перебігом процесу нагрівання склянки чаю за рахунок охолодження навколишнього повітря, навіть за умови, що вихідна температура чаю і повітря однакова. Головна вимога до такого процесу – рівність кількості теплоти, що втрачає повітря, і кількості теплоти, що отримує склянка чаю. Проте експеримент свідчить: подібний процес не відбувається ніколи. Перший закон термодинаміки встановлює лише кількісні співвідношення між різними формами енергії, проте нічого не каже про «якість» енергії та напрямок довільного перебігу процесу.

Питання про можливість довільного перебігу процесу вирішується **другим законом термодинаміки**: неможливий довільний перебіг такого процесу, єдиним наслідком якого була б передача теплоти від холодного тіла до гарячого.

З другим законом термодинаміки пов'язана поява нової функції стану – **ентропії** S . Математично ентропію можна визначити двома шляхами з урахуванням мікро- або макростану системи. При цьому макростан – це стан системи у термодинамічному сенсі з певним набором параметрів (T , P , V і т.п.). Мікростани – можливі розподіли всіх частинок системи за швидкостями (енергіями) і координатами, котрі відповідають заданому макростану.

- На *макро*- рівні ентропію визначають через рівняння

$$dS = dQ/T.$$

З цього рівняння випливає, що зміна ентропії (dS) пов'язана з потоком теплоти (dQ) у системі.

- На *мікроскопічному* рівні функцію S визначають через рівняння Больцмана

$$S = k \ln W,$$

де k – стала Больцмана, а W – термодинамічна ймовірність стану або кількість мікростанів (дуже велика!), котрі відповідають одному макростану.

Фізичний зміст ентропії можна встановити через обидва визначення. По-перше, ентропія – міра неупорядкованості системи, адже вона пов'язана з теплою. При цьому для різних агрегатних станів одної речовини очевидно, що: $S_T < S_{ж} \ll S_{г}$.

По-друге, збільшення ентропії може відбуватися за рахунок перемішування речовин. Спочатку розглянемо простий приклад: маємо ящик з двома окремими відділеннями і двома частинками всередині. Стани «обидві частинки знаходяться зліва» чи «обидві частинки знаходяться праворуч» реалізуються єдиним способом, тоді як стан «одна частинка зліва, друга праворуч» реалізується двома способами (рис. 5.4).

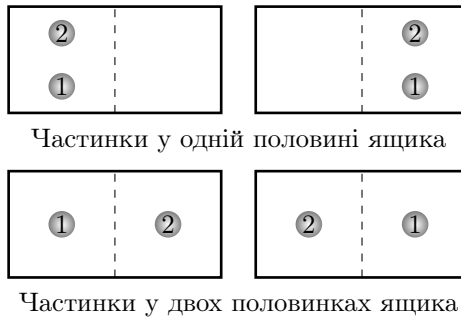


Рисунок 5.4 – Мікростани, за допомогою яких реалізується макростан

При перемішуванні збільшується величина W завдяки збільшенню доступного простору для розміщення певної частинки. В реальних системах перемішування відбувається довільно навіть тоді, коли воно не супроводжується виділенням чи поглинанням енергії (рис. 5.5).

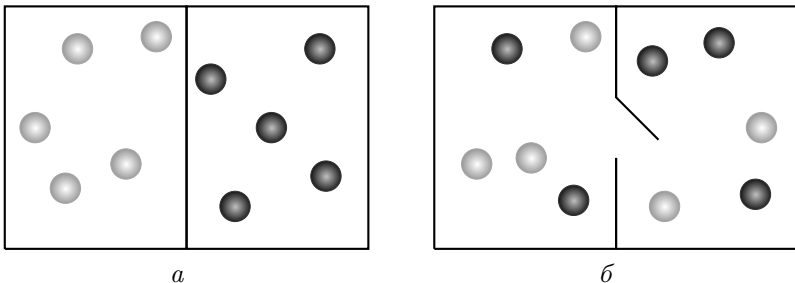


Рисунок 5.5 – Збільшення ентропії за рахунок перемішування: a – стан до змішування (S_1), b – стан після змішування (S_2). Завжди $S_2 > S_1$.

На відміну від ентальпії, для ентропії можна одержати абсолютне значення завдяки наслідку з *третього закону термодинаміки* у формулюванні Планка: ентропія будь-якої сполуки наближається до нуля, коли до нуля наближається температура:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

Отже, на відміну від ентальпії, ентропія простої речовини за стандартних умов не дорівнює нулю!

Як і ентальпія, ентропія є функцією стану, тому її зміна у хімічній реакції визначається за рівнянням, аналогічним рівнянню для визначення $\Delta H_{p-ції}$:

$$\Delta S_{p-ції}^{\circ} = cS^{\circ}(C) + dS^{\circ}(D) - aS^{\circ}(A) - bS^{\circ}(B), \text{ або}$$

$$\Delta S_{p-ції}^{\circ} = \sum_{\text{прод.}} n_i S_i^{\circ} - \sum_{\text{вихід.}} n_j S_j^{\circ}.$$

Напрямок перебігу процесів

Напрямок довільного перебігу процесу визначається загальним принципом мінімуму енергії: будь-яка система довільно намагається мінімізувати свою енергію. Реалізація цього принципу залежить від типу системи.

- В ізольованій системі довільно відбуваються лише ті процеси, для яких $\Delta S_{p-ції}^{\circ} > 0$, тобто хаотизація системи збільшується. Тому перемішування газів є довільним процесом навіть без зовнішнього втручання.

- У закритій системі без участі газів (немає роботи розширення!) критерієм довільного перебігу процесу є $\Delta H_{p-ції} < 0$ і це відповідає тенденції до утворення найміцніших зв'язків між атомами. Така тенденція протилежна тенденції до хаотизації системи, адже зміцнення зв'язків призводить до підвищення впорядкованості структури речовини.

- Для оцінки можливості перебігу процесу у відкритій системі використовують **функцію Гіббса** (інша назва – ізобарно-ізотермічний потенціал) $G = H - TS$. Ця функція одночасно враховує як ентальпійну, так й ентропійну складові. За умови $\Delta G_{p-ції} < 0$ процес може відбуватися довільно при постійних тиску і температурі.

Визначити $\Delta G_{p-ції}^{\circ}$ можна двома шляхами.

1. $\Delta G_{p-ції}^{\circ}$ визначають за схемою розрахунку $\Delta H_{p-ції}^{\circ}$:

$$\Delta G_{p-ції}^{\circ} = \sum_{\text{прод.}} n_i \Delta G_{f,i}^{\circ} - \sum_{\text{вихід.}} n_j \Delta G_{f,j}^{\circ}$$

На практиці цей шлях використовують дуже рідко, адже він не дозволяє одержати важливу інформацію про тепловий ефект і зміну ентропії у реакції.

2. Другий спосіб розрахунку придатний тоді, коли вже відомі значення $\Delta H_{p-цїї}^{\circ}$ і $\Delta S_{p-цїї}^{\circ}$:

$$\Delta G_{p-цїї}^{\circ} = \Delta H_{p-цїї}^{\circ} - T\Delta S_{p-цїї}^{\circ} \quad (5.1)$$

Саме це рівняння використовують найчастіше, зокрема при аналізі впливу температури на ймовірність перебігу реакції.

При використанні останньої формули слід пам'ятати про розмірність величин: у функцій H і G розмірність однакова – кДж, а ось ентропія має розмірність Дж/К. Тому при розрахунках слід значення $\Delta S_{p-цїї}^{\circ}$ ділити на 1000.

Фізичний зміст $\Delta G_{p-цїї}^{\circ}$ полягає у тому, що модуль цієї величини є *максимальною корисною роботою*, яку можна одержати при перебігу процесу.

Вплив температури на перебіг процесу

Вплив температури на перебіг процесу у відкритій системі визначається рівнянням (5.1). Залежність $\Delta G_{p-цїї}^{\circ} = f(T)$ є прямою лінією, тому для побудови графіка знайдемо 2 точки. Першою точкою є $A(0, \Delta H_{p-цїї}^{\circ})$ – точка перетину шуканої прямої з віссю ΔG .

Другою важливою точкою на графіку є місце перетину вісі T : у цій точці $\Delta G_{p-цїї}^{\circ} = 0$. Точка поділяє пряму на дві частини: в області температур, де $\Delta G_{p-цїї}^{\circ} < 0$ довільний перебіг реакції можливий, а в області з $\Delta G_{p-цїї}^{\circ} > 0$ реакція довільно відбуватися не може. Температуру, що відповідає точці $B(T_p, 0)$ знаходять за формулою

$$T_p = \Delta H_{p-цїї}^{\circ} / \Delta S_{p-цїї}^{\circ},$$

і цю температуру називають *рівноважною*, адже у цій точці перебіг реакції у пряму чи зворотньому напрямку є однаково ймовірним. Аналізувати графік залежності слід для позитивних температур, адже при $T < 0$ залежність не має фізичного сенсу.

Існує 4 варіанти розташування графіку $\Delta G_{p-цїї}^{\circ} = f(T)$ і вони представлені на рис. 5.6.

Для залежності 1 реакція відбувається лише при $T > T_1$, тобто за температури, вище рівноважної. Прикладами таких реакцій є металургійні процеси, що відбуваються при нагріванні. У випадку 2 реакція не відбувається за будь-яких температур: довільний перебіг подібної реакції неможливий. Реакція, яка описується прямою 3 мо-

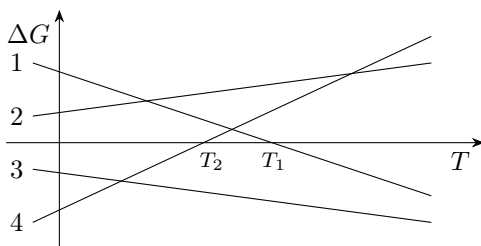


Рисунок 5.6 – Можливі види залежності $\Delta G_{\text{p-ції}}^{\circ} = f(T)$

же відбуватися за будь-яких температур і до цього типу належать численні реакції з киснем. Не всі реакції відбуваються з помітною швидкістю за низьких температур, проте термодинаміка не розглядає питання швидкості процесу, а лише питання принципової можливості його довільного перебігу. Для проведення реакції типу 4 температура повинна бути нижчою, ніж T_2 . Саме так вдається синтезувати деякі термічно нестійкі (схильні до розкладу) сполуки, наприклад PbCl_4 .

Іноді передбачити можливість довільного перебігу реакції можна з аналізу знаків термодинамічних функцій (табл. 5.1): у перших двох випадках не потрібно навіть визначати рівноважну температуру реакції.

Таблиця 5.1 – Вплив знаків термодинамічних функцій на можливість довільного перебігу реакції

$\Delta H_{\text{p-ції}}^{\circ}$	$\Delta S_{\text{p-ції}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{p-ції}}^{\circ}$	Можливість перебігу
–	+	–	Реакція відбувається за будь-яких температур (залежність 3 рис. 5.6)
+	–	+	Реакція не відбувається ні за яких температур (залежність 2 рис. 5.6)
–	–	±	Реакція довільно перебігає при $T < T_p$ (залежність 4 рис. 5.6)
+	+	±	Реакція довільно перебігає при $T > T_p$ (залежність 1 рис. 5.6)

6. Хімічна кінетика

6.1. Вступ

Розгляд основ термодинаміки дає змогу визначати енергетичний ефект реакції і можливість її довільного перебігу. Проте деталі взаємодії речовин у реакції термодинаміка залишає поза увагою. *Механізм та швидкість реакції є предметом вивчення у хімічній кінетиці.*

Швидкістю хімічної реакції називають кількість одиничних актів взаємодії в одиницю часу в одиниці об'єму (гомогенні реакції) або на одиниці площі (гетерогенні реакції). Зазвичай акти взаємодії супроводжуються зміною концентрацій реагуючих речовин, тому швидкість реакції можна зв'язати зі зміною концентрації певного реагенту:

$$v_A = |dc(A)/dt|.$$

Швидкість реакції за різними її учасниками може бути різною у випадку, коли стехіометричні коефіцієнти при відповідних сполуках є різними. Визначення швидкості спирається на математичне поняття про похідну, розширене фізичним змістом: це похідна за часом. Фізика використовує похідні за часом, котрі мають близький зміст. Наприклад, у кінематиці швидкість – похідна координати за часом, а у електродинаміці сила струму – похідна заряду за часом. Навіть похідна самої швидкості за часом має фізичний зміст, адже це – прискорення.

Залежність концентрацій вихідних речовин і продуктів реакції від часу для зворотної реакції схематично виглядає так, як показано на рис. 6.1.

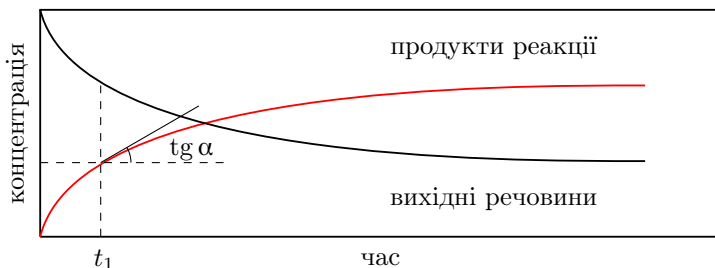


Рисунок 6.1 – Залежність концентрацій учасників реакції від часу

Концентрації вихідних речовин з часом зменшуються, а продуктів реакції – збільшуються. У певний момент часу концентрації можуть перестати змінюватися і тоді йдеться про стан хімічної рівноваги. Проте відсутність зміни концентрації не означає відсутність

хімічної взаємодії, адже в основі визначення швидкості лежить саме кількість взаємодій, а не концентрація.

З математики відомо, що похідна – тангенс куту нахилу похідної до вісі x (у нашому випадку – до вісі часу). Чим більшим є кут, тим вище швидкість; значення кута постійно змінюється з часом, окрім стану хімічної рівноваги. На рисунку показаний цей кут, який визначений у момент часу t_1 .

6.2. Закони кінетики

Кількість актів взаємодії залежить від концентрації реагуючих речовин і ця залежність визначається основним постулатом хімічної кінетики (**закон діючих мас у кінетиці**): при сталій температурі швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих сполук у ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів. Для реакції



швидкість, згідно з вказаним законом, виражається наступним чином:

$$v = kc^a(A)c^b(B).$$

Константа швидкості реакції k визначається природою речовин А і В, температурою та наявністю каталізатора, проте не залежить від концентрацій речовин.

Це рівняння описує швидкість простих реакцій у газах і розведених розчинах. Зазвичай реакції (навіть прості типу $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$) відбуваються у декілька стадій. Якщо ці стадії відбуваються послідовно, то швидкість сумарної реакції визначається самою повільною з послідовних стадій, яка має назву лімітуючої. Залежність швидкості більшості реакцій від концентрації кожного компонента найчастіше визначається експериментально. У такому випадку показник ступеня для концентрації певного компонента визначає *порядок реакції* за даним компонентом. Сума порядків реакції всіх вихідних речовин у кінетичному рівнянні визначає порядок реакції у цілому.

Реакції поділяють на мономолекулярні, бімолекулярні та тримолекулярні у залежності від кількості молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії. Проте визначення *молекулярності реакції* виявляється складною кінетичною проблемою з огляду на багатостадійність більшості реакцій.

Швидкість гетерогенних процесів визначається концентрацією речовин на поверхні розділу. У практичних розрахунках використовують лише об'ємні концентрації, а концентрація речовини у твердій

фазі не впливає на швидкість реакції:



Зі збільшенням температури кількість актів взаємодії в одиницю часу також збільшується внаслідок підвищення інтенсивності теплового руху частинок. На підставі дослідних даних Вант-Гоффа показав, що при збільшенні температури на 10 К швидкість більшості реакцій збільшується у 2–4 рази (**закон Вант-Гоффа**):

$$k_{T_2} = k_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

де k_{T_2} , k_{T_1} – константи швидкості реакції при температурах T_2 і T_1 , а γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції. Саме цей коефіцієнт вказує у скільки разів збільшується швидкість реакції при збільшенні температури на кожні 10 градусів. Закон Вант-Гоффа використовують для наближених розрахунків при низьких значеннях температур та їх невеликій різниці (не більше 60–80 К).

Приклад. При збільшенні температури на 20 К швидкість реакції збільшилася у 9 разів. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції?

Дано:		Розв'язання:
$T_2 - T_1 = 20$	$\gamma^2 = 9 \Rightarrow \gamma = 3.$	У загальному випадку потрібне логарифмування:
$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 9$	$\lg \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \lg \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}, \quad \lg \gamma = \frac{10}{20} \lg 9 = 0,477.$	
$\gamma = ?$	$\gamma = 10^{0,477} = 3.$	

Функціональна залежність константи швидкості реакції від температури була встановлена Арреніусом (1889): $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$. Особливе значення у цьому рівнянні має параметр E_a , котрий називають *енергією активації реакції*. Фізичний зміст цього параметра можна зрозуміти з аналізу зміни ентальпії системи за час перебігу реакції (рис. 6.2).

Для утворення з вихідних речовин А і В продуктів С і D потрібно, щоб частинки А і В зустрілись в одній точці простору. Проте, перед утворенням продуктів реакції з вихідних речовин завжди утворюється нестійка сполука А...В, яку називають активованим комплексом. Утворення цього комплексу потребує енергетичних витрат, котрі відповідають енергії активації E_a . Розклад активованого комплексу призводить до появи продуктів реакції С і D. Різниця між сумарною

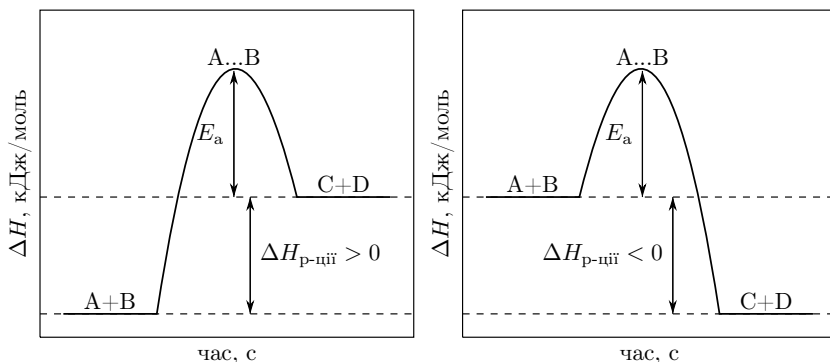
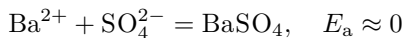


Рисунок 6.2 – Зміна ентальпії системи під час перебігу ендотермічної (ліворуч) та екзотермічної (праворуч) реакції

енергією вихідних речовин А і В, а також продуктів С і D складає тепловий ефект реакції.

Енергія активації для різних реакцій змінюється у широких межах від декількох одиниць у реакції між іонами у розчині



до сотень кілоджоулів на моль у газофазних реакціях



Наявність такого бар'єру виступає причиною, через яку деякі реакції з $\Delta G < 0$ не відбуваються на практиці (реакція між H_2 і O_2 починається при 700°C).

З рівняння Арреніуса витікає, що $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$ або

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

тобто з температурної залежності константи швидкості можна встановити енергію активації реакції.

Приклад. Константа швидкості реакції (першого порядку) збільшилася на 6% при зміні температури з 27 до 28 °C. Визначте енергію активації даної реакції.

Розв'язання відбувається за наведеною вище формулою. Слід лише перевести температуру у кельвіни, а також взяти до уваги той факт, що збільшення константи швидкості на 6% можна описати

виразом $k_2 = 1,06k_1$. Тоді маємо

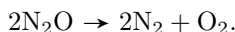
$$\lg 1,06 = \frac{E_a}{2,303 \cdot 8,314} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{301} \right),$$

$$E_a \approx 43750 \text{ Дж/моль} = 43,8 \text{ кДж/моль}.$$

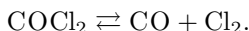
Крім теплової енергії на швидкість реакції можуть впливати також інші види енергії: електрична, випромінення і т.п. Добре відомо, що реакції з газоподібним хлором відбуваються при ультрафіолетовому опроміненні вихідних речовин, що викликає активацію молекул Cl_2 (їх розклад на атоми).

6.3. Хімічна рівновага

Після початку реакції концентрації реагуючих речовин можуть причинити змінюватися через дві причини. По-перше, концентрація однієї з речовин може впасти до нуля. Це означає, що речовина повністю прореагувала і відповідна реакція є незворотною:



Другою причиною виступає збільшення швидкості зворотної реакції під час перебігу прямої. Адже утворення продуктів прямої реакції сприяє перебігу реакції у зворотному напрямку, де ці речовини є вихідними. Більшість реакцій виявляються зворотними, тобто можуть відбуватися у двох напрямках, залежно від умов:



Хімічною рівновагою у кінетичному сенсі називають стан, в якому швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної реакції:

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{зв}}.$$

У термодинамічному сенсі цей стан відповідає умові $\Delta G_{\text{р-ції}}^{\circ} = 0$. Для реакції загального вигляду



швидкості прямої (v_1) і зворотної (v_2) реакцій відповідно до закону діючих мас виражаються кінетичними рівняннями:

$$v_1 = k_1 c^a(\text{A}) c^b(\text{B}),$$

$$v_2 = k_2 c^l(\text{L}) c^m(\text{M}).$$

У стані хімічної рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій однакові ($v_1 = v_2$), тому можна прирівняти і праві частини виразів швидкостей:

$$k_1 c^a(\text{A}) c^b(\text{B}) = k_2 c^l(\text{L}) c^m(\text{M}),$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c(\text{L})^l c(\text{M})^m}{c(\text{A})^a c(\text{B})^b}.$$

При даній температурі константи швидкості прямої k_1 і зворотної k_2 реакцій є величинами сталими, тому їх відношення k_1/k_2 теж стала величина:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{L}]^l [\text{M}]^m}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}.$$

Величину K_c називають **константою рівноваги**. Як і константа швидкості, вона залежить від температури і природи реагентів, але не залежить від концентрацій. Константа демонструє як у стані рівноваги концентрації продуктів та вихідних речовин пов'язані між собою. При цьому концентрації речовин у стані рівноваги називають рівноважними і часто їх позначають квадратними дужками:

$$c_{\text{рівн}}(\text{A}) \equiv [\text{A}].$$

K_c є мірою перетворення вихідних речовин у продукти реакції: чим більше значення константи, тим повніше перетворюються вихідні речовини у продукти.

Якщо реакція відбувається за участю газів, рівноважні концентрації можна замінити рівноважними парціальними тисками:

$$K_p = \frac{p^c(\text{C})p^d(\text{D})}{p^a(\text{A})p^b(\text{B})}.$$

Зв'язок між концентрацією і тиском впливає з рівняння Менделєєва-Клапейрона: $p = cRT$, тому

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n},$$

де Δn – зміна кількості молей газів під час перебігу реакції.

Існує зв'язок між константами рівноваги і термодинамічними функціями:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{р-ції}} &= -RT \ln K_p \quad (p, T = \text{const}), \\ \Delta F_{\text{р-ції}} &= -RT \ln K_c \quad (V, T = \text{const}, F = U - TS). \end{aligned}$$

Константи рівноваги можна використовувати практично для будь-яких процесів. Незворотні реакції мають $K_c = \infty$, а реакції, котрі не відбуваються зовсім, характеризуються $K_c = 0$. Для реакцій у розчинах без участі газів $K_c = K_p$ і на практиці використовують саме концентраційну константу. Значення константи можна одержати з використанням $\Delta G_{\text{р-ції}}$.

Температурна залежність константи рівноваги може бути використана для визначення $\Delta H_{\text{р-ції}}$ реакції. Спираючись на два вирази

для $\Delta G_{p-ції}$ можна записати:

$$\Delta H_{p-ції} - T\Delta S_{p-ції} = -RT \ln K, \text{ або}$$

$$\ln K = \left(\frac{\Delta S_{p-ції}}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H_{p-ції}}{RT} \right).$$

Залежність $\ln K$ від зворотної температури $1/T$ є лінійною, тоді за нахилом прямої можна визначити $\Delta H_{p-ції}$. При цьому точність розрахунку можна підвищити шляхом побудови прямої не по двом, а по більшій кількості експериментальних точок.

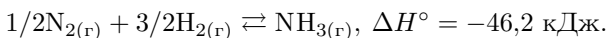
Хімічна рівновага є динамічним процесом, тому взаємодія у системі не припиняється, а лише швидкості прямої і зворотної реакції компенсують одна одну. Стан рівноваги є найбільш стійкими для заданих зовнішніх умов (P , T). Зміна цих умов виводить систему зі стану рівноваги, при цьому поведінка системи визначається **принципом Ле-Шател'є** (1884). Цей принцип одним із різних способів можна сформулювати так: якщо на рівноважну систему чинять зовнішній вплив, рівновага зміщується у напрямку перебігу тієї реакції (прямої чи зворотної), котра зменшує зовнішній вплив. Найбільше практичне використання мають наслідки з принципу Ле-Шател'є:

1. Підвищення температури зміщує рівновагу у бік перебігу ендотермічної реакції (відповідно зниження – у бік перебігу екзотермічної реакції).

2. Підвищення тиску зміщує рівновагу у бік зменшення кількості газоподібних речовин (у реакції $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ – праворуч). Якщо кількість газоподібних речовин у реакції не змінюється, зміна тиску не впливатиме на стан рівноваги.

3. Підвищення концентрації однієї з вихідних речовин зміщує рівновагу у бік утворення продуктів реакції, а зниження концентрації вихідної речовини зміщує рівновагу у зворотній бік. Те саме відноситься і до продуктів реакції: підвищення їх концентрації зміщує рівновагу у бік вихідних речовин, а зниження – у бік продуктів реакції. *На стан рівноваги (так само, як і на швидкість реакції) не впливають концентрації речовин у твердій фазі.*

Практичне застосування наслідків з принципу Ле-Шател'є розглянемо на прикладі реакції синтезу амоніаку. Синтез NH_3 проводять за реакцією:



У відповідності до принципу Ле-Шател'є реакція відбувається при підвищеному тиску $10^7 - 10^8$ Па (найчастіше – 350 атмосфер), адже кількість газів у реакції синтезу зменшується. Проте температуру у синтезі підтримують на рівні 450–500 °С. На перший погляд температуру слід було зменшувати, проте зниження температури призводить до суттєвого сповільнення реакції. Тому температуру збільшують, і хоча це зменшує вихід продукту реакції, проте реакція відбувається швидше! З реакційної зони амоніак видаляють охолодженням: серед усіх учасників реакції він першим переходить у рідкий стан і відділяється від решти суміші. Крім того, велику роль у реакції синтезу амоніаку відіграє каталізатор.

6.4. Каталіз та механізм реакції

Каталізатор – речовина, котра значно підвищує швидкість реакції, проте у результаті реакції залишається без кількісних змін. Каталізатори беруть участь в утворенні перехідних активованих комплексів і комплекс за участю каталізатора потребує менших енергетичних витрат, ніж без каталізатора. Сучасні реакції у промисловості на 95 % є каталітичними. Речовина, яка уповільнює швидкість хімічних процесів, називається **інгібітором**. Механізм дії інгібіторів є аналогічним дії каталізаторів – участь у проміжних стадіях процесу, наслідком чого є зниження числа активних молекул реагенту, які забезпечують перебіг реакції.

Дія каталізаторів підпорядковується певним закономірностям.

1. Каталізатори не змінюють $\Delta H_{p-ції}$ або $\Delta G_{p-ції}$.
2. Дія каталізаторів змінює механізм реакції, проте не початковий або кінцевий стан. Тому пошук ефективного каталізатора зводиться до пошуку найкоротшого (простішого) шляху між двома станами системи.
3. Каталізатори однаково пришвидшують пряму та зворотну реакції, отже вони не змінюють стан рівноваги, а лише прискорюють перехід у цей стан.
4. Селективність дії каталізаторів полягає у тому, що на різні реакції каталітичний вплив виявляють різні речовини. Це ускладнює побудову єдиної теорії каталізу. Сьогодні неможливо передбачити на 100 % каталітичну активність речовини у певній реакції.

За своїм агрегатним станом каталізатори бувають твердими, рідкими і газоподібними, тому каталітичні процеси поділяються на *гомогенні* і *гетерогенні*.

При *гомогенному каталізі* всі реагуючі речовини утворюють з каталізатором одну фазу (газоподібну або рідку). Механізм гомогенного каталізу пояснюється на основі проміжних сполук, які каталізатор утворює з реагентами. Це сприяє зменшенню енергії активації.

При *гетерогенному каталізі* реагенти і каталізатори перебувають у різних фазах і мають межу поділу. Як правило, гетерогенними є тверді каталізатори, на поверхні яких реагують газоподібні речовини. Сумарна швидкість перетворення на гетерогенному каталізаторі залежить від площини його поверхні, тому зазвичай використовують каталізатори з розвиненою поверхнею або наносять їх тонким шаром на пористий носій (активоване вугілля, силікагель тощо). Реакція у присутності гетерогенного каталізатора проходить поетапно: спочатку на активних центрах поверхні послідовно адсорбуються реагенти, після чого між ними відбувається власно хімічна взаємодія і утворюється продукт. Наступним етапом є десорбція продукту з поверхні каталізатору і виведення його з реакційного середовища.

Як було зазначено, дія каталізаторів впливає на **механізм перебігу реакції**. Під механізмом реакції розуміють детальний опис перетворення реагентів у продукти. Для усіх частинок (вихідних, перехідних та продуктів) такий опис повинен включати:

- будову або порядок зв'язку атомів у частинках;
- геометрію – деталі взаємного розташування атомів у просторі;
- енергетичні ефекти усіх стадій перетворення вихідних речовин у продукти.

У якості прикладу розглянемо опис двох механізмів схожих реакцій заміщення. Першим є механізм реакції бімолекулярного нуклеофільного заміщення S_{N2} (рис. 6.3).

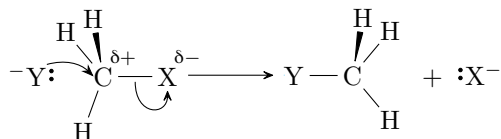


Рисунок 6.3 – Механізм бімолекулярної реакції заміщення (X – галоген)

На першому етапі атом С атакується нуклеофілом Y (наприклад – гідроксид-іоном OH^-), проте одночасно передає пару електронів атому X (валентність С не може перевищувати 4!) і X перетворюється на аніон. Геометричною особливістю цього механізму є те, що атоми Y та X лежать уздовж прямої лінії по різні боки С.

Механізм змінюється, коли атом С оточений об'ємними замісниками R (наприклад, R – алкільна група CH₃). У такому випадку замісники R заважають підходу нуклеофіла для атаки атома С і перетворення описують механізмом S_N1 (рис. 6.4).

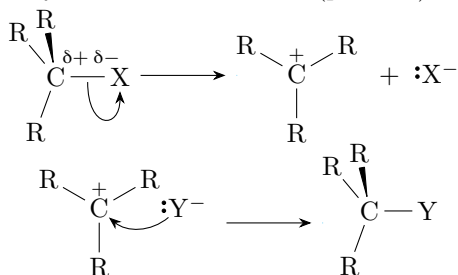


Рисунок 6.4 – Механізм мономолекулярної реакції заміщення

Спочатку з вихідної сполуки повільно утворюється карбкатион і аніон галогену. Далі нуклеофіл швидко взаємодіє з карбкатионом і замісник Y займає місце атома галогену. Тому, на відміну від механізму S_N2, стереохімічна інверсія продукту не відбувається.

7. Властивості води та водопідготовка

Вода є дуже важливою сполукою для людини як через свою розповсюдженість, так і через набір унікальних властивостей. Пригадаємо, що більше 70% земної поверхні вкрито водою; на гідросферу (водну оболонку Землі) її припадає аж 1,385 млрд. км³. Проте більша частина води входить до складу океанів та морів (1,338 млрд. км³) і цю воду людина переважно не може використовувати у своїй господарській діяльності. Ще 24 млн. км³ знаходяться у вигляді криги і лише до 0,2 млн. км³ становить прісна вода рік, озер і болот.

Проте технологічні потреби саме у прісній воді достатньо високі. Ось лише деякі приблизні дані:

- на виробництво 1 т цукру витрачається 100 м³ води;
- 200 м³ води потрібно на виробництво 1 т паперу;
- при виробництві алюмінію на кожну тону метала припадає 1000 м³ води.

Добова потреба людини становить 500 л, причому для пиття з цього об'єму витрачається приблизно 0,5% (2,5 л). Отже, з наведених даних стає зрозумілим, що ефективне використання та економія наявних водних ресурсів – актуальна технічна проблема.

7.1. Фізичні властивості води

Молекула води має кутову будову (рис. 7.1). Через значну різницю електронегативностей атомів кисню та водню ця молекула сильно полярна. Це робить воду добрим розчинником багатьох полярних сполук (як неорганічних, так і органічних), враховуючи той факт, що за стандартних умов вода є рідиною.

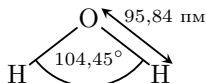


Рисунок 7.1 – Будова молекули H₂O

За рахунок водневих зв'язків асоційовані (зв'язані) молекули H₂O утворюють ажурні просторові структури. У порожнечах подібних структур можуть розміщуватися йони і молекули відповідних розмірів з утворенням сполук включення – **клатратів** (рис. 7.2). Дуже красиві структури вода утворює у сніжинках; взимку ці структури можна досліджувати навіть неозброєним оком. Водневі зв'язки відповідають і за аномальні властивості води, що розглядаються згодом. Ефект «пам'яті» води або «структурована» вода свого часу були пре-

дметом гарячих дискусій, проте зараз подібні обговорення відносять до ненаукових.

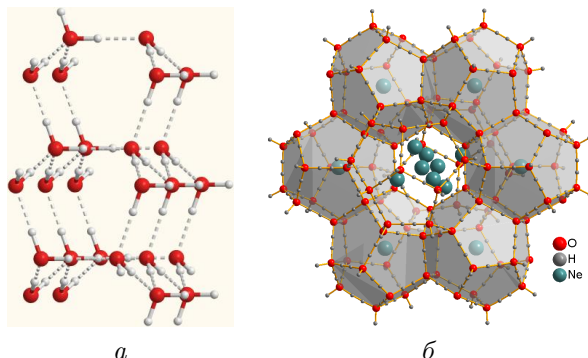


Рисунок 7.2 – Приблизна структура асоціату молекул H_2O (а) та структура клатрату неону у воді (б)

Серед аномальних фізичних властивостей води назвемо лише декілька.

- Вода має найвищу теплоємність (після NH_3), тому її використовують як теплоносій, адже незначна зміна температури води супроводжується поглинанням (або виділенням) великої кількості енергії.

- Високі теплоти плавлення і випаровування води дозволяють підтримувати тепловий баланс у природі та на виробництві. Саме випаровування води з поверхні шкіри людини дозволяє уникати перегріву тіла у спеку.

- Найвища (після HCN) діелектрична проникність води (80) має наслідком високу розчинну здатність. Сполуки з сильно полярним та йонним типом зв'язку серед усіх розчинників краще розчиняються саме у воді. З огляду на розповсюдженість води можна вважати цю сполуку найбільш вживаним розчинником на Землі.

- Аномально висока температура плавлення та кипіння, у порівнянні з бінарними сполуками гідрогену та p -елементів 12 групи (рис. 7.3), робить воду рідиною за звичайних умов більшості кліматичних поясів Землі. За відсутності водневих зв'язків вода повинна була б кипіти і плавитись приблизно за -80 та -120 °C, відповідно. Саме рідка вода є одним з чинників існування життя на нашій планеті, адже функціонування клітин відбувається у середовищі водних розчинів.

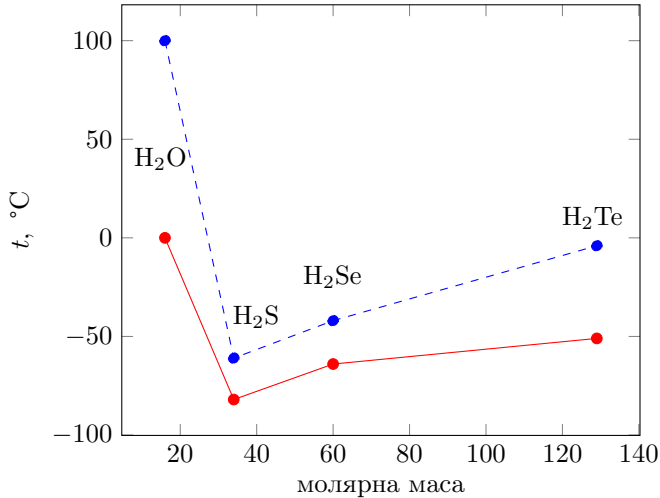


Рисунок 7.3 – Залежність температури плавлення (нижня лінія) та кипіння (верхня лінія) у ряду однотипних сполук H_2E

Корисну інформацію можна одержати з аналізу фазової діаграми води (рис. 7.4). Подібні діаграми стану речовини використовують для визначення умов існування різних фаз. За високого тиску і низьких температур вода існує у вигляді твердої фази – криги – і це відповідає області АОВ на діаграмі. Низький тиск та висока температура є умовами існування води у стані пари (область АОС). Лінії АО, ВО, СО на діаграмі відповідають двохфазним рівновагам. У системі одночасно існує тверда та рідка фаза за умов, що відповідають лінії ВО. Лінія АО відповідає наявності одночасно твердої та газоподібної фази, а лінія СО – співіснуванню рідини та пари. На діаграмі присутня єдина точка, за умов якої одночасно співіснують три фази. Це так звана потрійна точка О з температурою 273 К і тиском 610 Па. Зміна будь-якого параметру потрійної точки призведе до зникнення як мінімум однієї з трьох співіснуючих фаз.

Особливістю діаграми саме води є нахил лінії ВО: ця лінія утворює тупий кут з віссю температур, тоді як для більшості інших речовин кут є гострим. Подібна поведінка пояснюється особливістю будови води: густина криги менша, ніж у рідини. Серед важливих наслідків цієї особливості води назвемо такі:

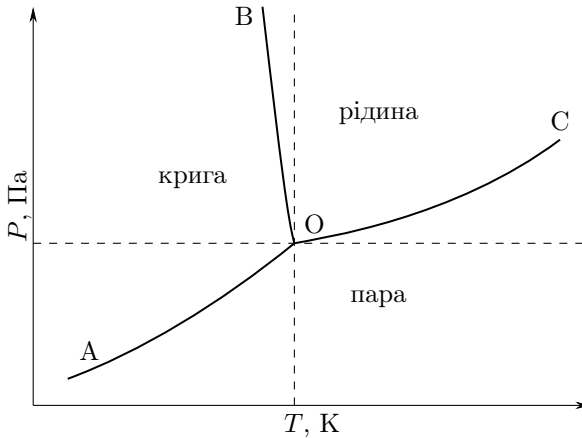


Рисунок 7.4 – Діаграма стану води як функція температури і тиску

- крига розриває ємності при замерзанні рідкої води внаслідок збільшення об'єму (зменшення густини);
- водойми не промерзають до дна навіть у сильні морози, адже крига плаває на поверхні рідкої води і перешкоджає її подальшому охолодженню;

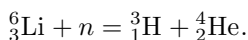
Окремо виділимо здатність води до переохолодження та перегрівання. Остання особливість води є причиною існування такого природного явища, як гейзери. У техніці ж вибухове кипіння перегрітої води може призвести до руйнування обладнання.

З огляду на невелику молярну масу води (18 г/моль) ізотопний склад молекули суттєво впливає на властивості сполуки. Відомо 3 ізотопи гідрогену – протій (${}^1_1\text{H}$), дейтерій (${}^2_1\text{H}$ або D) та тритій (${}^3_1\text{H}$ або T), що з урахуванням 6 ізотопів ${}^{14-19}_8\text{O}$ дає 36 видів молекули H_2O . Найбільш розповсюдженою є молекула ${}^1\text{H}_2{}^{16}\text{O}$ (99,73%), проте технічне значення мають також *важка вода* D_2O та *надважка вода* T_2O .

Природний вміст важкої води не дуже високий ($\approx 5 \cdot 10^{-5}\%$), але вона помітно відрізняється за властивостями від звичайної води. Температури плавлення та кипіння D_2O вищі за відповідні характеристики H_2O ($t_{\text{пл}}(\text{D}_2\text{O}) = 3,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}(\text{D}_2\text{O}) = 101,43 \text{ }^\circ\text{C}$), тому важка вода накопичується у системах з інтенсивним випаровуванням та в електролізних ваннах одержання водню (основне сучасне джерело важкої води).

У важкій воді розчинність більшості сполук зменшена, порівняно зі звичайною водою. Наприклад, розчинність KCl у D₂O на 88% менше, ніж у H₂O. У D₂O помітно сповільнюються хімічні та біологічні процеси.

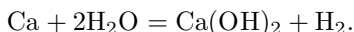
Якщо важка вода не є радіоактивною, то T₂O і розчинені у ній сполуки піддаються радіолізу – розкладанню сполук під впливом іонізуючого випромінення. Природний вміст тритію є слідовим, адже період напіврозкладу тритію становить 12,3 роки. Тому основним джерелом цього ізотопу є штучний синтез у реакторах (до 10 кг/рік):



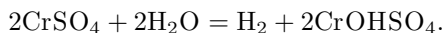
Використання тритієвої води обмежене виключно термоядерними реакціями.

7.2. Хімічна поведінка води

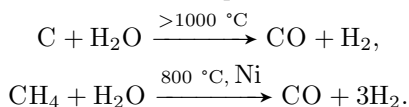
Вода – хімічно доволі інертна інертна та термодинамічно стійка сполука. Стандартна ентальпія утворення рідкої води та пари дорівнює –285,8 та –241,8 кДж/моль відповідно. Вона починає розкладатися за схемою $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при $t > 1000$ °C, проте навіть при 3000 °C розкладається $\approx 10\%$. Відомою реакцією води є взаємодія з активними металами, наприклад:



У цій реакції вода виявляє властивості окисника. Як окисник вода може виступати і по відношенню до інших сильних відновників:



Ще помітніше вода виявляє окисні властивості за високих температур у вигляді пари. Промислово значущими є реакції конверсії вугілля та метану з утворенням синтез-газу (водневого газу) – цінного енергоносія та вихідної сировини для хімічної промисловості:

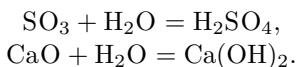


Свої відновні властивості вода виявляє у присутності сильних окисників:

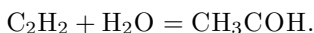


Молекули води можуть вступати у реакцію сполучення з певними класами сполук; такі реакції називають *реакціями гідратації*. Зокрема оксиди приєднують молекулу води з утворенням відповідних

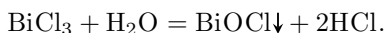
гідроксидів:



В органічній хімії реакції гідратації також добре відомі. Наприклад, гідратація етину призводить до утворення етанолу (реакція Кучерова):



Іншим важливим типом реакцій за участю води є обмінні реакції *гідролізу*, що детально розглядатимуться окремо. Як правило, продукти гідролізу існують лише у розчині, проте іноді їх можна виділити:



Численні сполуки розчиняються у воді без специфічної реакції: видалення води з такої системи (наприклад – випаровуванням) супроводжується одержанням вихідної розчиненої сполуки.

Особливий клас сполук складають так звані **кристалогідрати**: солі, що містять хімічно зв'язану воду. Наприклад, кристалогідратом купрум (II) сульфату є мідний купорос – сполука складу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Якщо безводна сіль CuSO_4 має сіре забарвлення, то забарвлення кристалогідрату є блакитним. Проте різниця у властивостях не вичерпується забарвленням. Багато безводних солей, яким відповідають кристалогідрати, здатні поглинати воду навіть з повітря (*гігроскопічність*). Так, кальцій хлорид використовують для осушення газів тому що безводна сіль жадібно відбирає майже всю водяну пару з повітря, перетворюючись на $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Іншими відомими і широкоживаними кристалогідратами є сульфати кальцію складу $\text{CaSO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (алебастр) і $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гіпс).

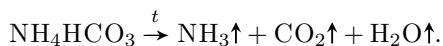
7.3. Характеристики води

Природні води описують рядом характеристик, кількість яких варіюється залежно від галузі використання води. Перелічимо лише деякі з характеристик, а саме ті, що використовують у підготовці води для побутового використання. *Вміст грубодисперсних домішок* у воді (пісок, глина і т.п.) характеризує наявність частинок, що з часом доволіно осідають з води. Вода набуває *колір* за наявності забарвлених сполук, адже сама вода не має специфічного забарвлення. *Смак та запах* води використовують переважно у харчовій промисловості та побуті. Чиста вода не має ані запаху, ані смаку і найвідомішим прикладом такої води є дистиллят. *Окиснюваність* води вказує на

наявність домішок, які виступають відновниками у реакціях з сильними окисниками (як правило – KMnO_4). *Кислотність* (або лужність) з'являється у воді у присутності відповідних розчинених сполук. До речі, кислотність води впливає також і на її смак, адже людина має відповідні смакові рецептори, що розпізнають саме кислий смак. За загальним вмістом солей воду класифікують наступним чином:

- до 0,1% – прісна вода;
- до 0,1 – 5% – мінералізована вода;
- більше 5% – розсіл.

Сухий залишок визначається вмістом домішок, які залишаються після випаровування води і ця характеристика може суттєво відрізнитися від загального вмісту солей: деякі солі при випаровуванні розчину також переходять у газоподібний стан:



Так само при випарюванні розчину у газоподібний стан переходять розчинені HCl , CO_2 та деякі інші сполуки.

Підвищення якості води за переліченими вище ознаками досягають за допомогою різних методів очищення. Доволі великорозмірні домішки відділяють за допомогою *сит*. Менші за розмірами гетерогенні домішки відділяють *седиментацією* (відстоюванням) або *фільтруванням*. Як правило, фільтрування доповнює седиментацію і може виконуватися крізь шар піску або активованого вугілля. За допомогою *аерування* (насичення газами) видаляють леткі домішки. Якщо замість повітря крізь розчин пропускати азот, то з часом вдається видалити з розчину кисень – це використовують для захисту обладнання від корозії (див. розділ 14) або для збереження у розчині сполук, що легко окиснюються. *Дистильована вода* очищена перегонкою, тому містить мінімальну кількість домішок (переважно газів), проте її одержання є енергетично затратним процесом і використовують дистильовану воду переважно у лабораторіях.

7.4. Твердість води

Серед різних характеристик, які використовують для опису як природної, так і технічної води, особливе місце посідає твердість. **Твердість води** – показник, що визначає вміст іонів-накипоутворювачів (Ca^{2+} , Mg^{2+} – E^{2+}) у воді. За визначенням загальна твердість ($T_{\text{заг}}$) є сумою молярних концентрацій еквівалентів іонів магнію і кальцію:

$$T_{\text{заг}} = c_{\text{екв}}(\text{Mg}^{2+}) + c_{\text{екв}}(\text{Ca}^{2+}).$$

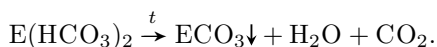
Через сталий фактор еквівалентності цих іонів ($f_{\text{екв}}(\text{E}^{2+}) = 1/2$) використовують й іншу форму запису виразу для загальної твердості:

$$T_{\text{заг}} = c(1/2\text{Ca}^{2+}) + c(1/2\text{Mg}^{2+}).$$

Як правило, для прісної води вміст іонів E^{2+} становить мілімолі на літр або моля на метр кубічний. Тому саме у цих одиницях вимірюють твердість води. За значенням $T_{\text{заг}}$ воду класифікують наступним чином:

- менше 4 моль/м³ – м'яка;
- 4 – 8 моль/м³ – середньої жорсткості;
- 8 – 12 моль/м³ – жорстка;
- більше 12 моль/м³ – дуже жорстка.

Вказані межі можуть помітно варіюватися у різних джерелах, тому їх можна вважати орієнтовними. Які проблеми створює висока твердість? Численні солі E^{2+} нерозчинні – при додаванні у тверду воду різних реагентів можуть випадати осади, не передбачені умовами технологічних процесів. Прикладом подібного роду є мило, що погано милиться у твердій воді, а також утворення накипу при використанні нагрітої твердої води (рис. 7.5). Остання проблема пов'язана з тим, що дві солі – $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ – утворюють осад при нагріванні води:



a



б

Рисунок 7.5 – Розчинення мила у м'якій та твердій воді (*a*) та наслідки нагрівання твердої води (*б*)

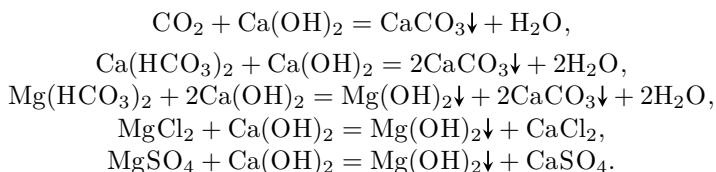
Саме через особливу поведінку гідрокарбонатів магнію і кальцію загальну твердість поділяють на дві складові: $T_{\text{заг}} = T_{\text{К}} + T_{\text{НК}}$.

• *Карбонатна твердість* ($T_{\text{К}}$) визначається вмістом розчинних гідрокарбонатів $\text{E}(\text{HCO}_3)_2$, тобто $T_{\text{К}} = c_{\text{екв}}(\text{E}(\text{HCO}_3)_2)$

- Некарбонатна твердість ($T_{НК}$) відповідає вмісту усіх інших солей іонів-накипоутворювачів ECl_2 , ESO_4 , $E(NO_3)_2$ і т.п.

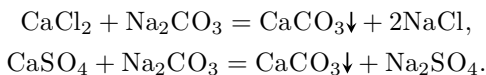
Зниження твердості води виявляється важливою задачею як у побуті (прання, одержання питної води), так і у технології. Далі розглянемо основні методи усунення твердості води, які сьогодні широко використовують на практиці.

Вапняковий метод полягає у додаванні $Ca(OH)_2$. При цьому в осад випадають карбонати кальцію та магнію, а також магній гідроксид, що розчиняється набагато гірше, ніж кальцій гідроксид:

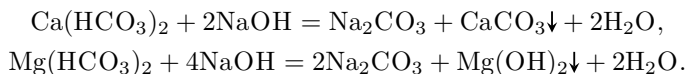


Вапняковий метод дозволяє позбутися розчиненого вуглекислого газу, солей карбонатної твердості, а також солей магнію, що визначають некарбонатну твердість.

Вапняково-содовий метод покращує попередній метод через додавання соди Na_2CO_3 після вапна. Це дозволяє додатково осадити іони кальцію через нижчу розчинність $CaCO_3$, порівняно з $Ca(OH)_2$ та розчинними солями кальцію:



Ще більш глибоке пом'якшення досягається у промисловості *їдконатровим методом*: при додаванні $NaOH$ руйнуються гідрокарбонати E^{2+} і в осад випадають як карбонати магнію і кальцію, так і $Mg(OH)_2$. Особливо ефективним їдконатровий метод є для води з високою карбонатною твердістю:



Одним з кращих реагентів для усунення твердості води є Na_3PO_4 , використання якого лежить в основі *фосфатного методу*. Фосфати E^{2+} мають дуже низьку розчинність, тому суттєве пом'якшення води відбувається при невеликих витратах реактиву. Проте поява фосфатів у воді може спричинити негативні побічні наслідки, як то бурхливий розвиток деяких мікроорганізмів та водоростей.

Комплексоутворення використовують для пом'якшення невеликих об'ємів води. У цьому методі йони E^{2+} зв'язуються у стійкі комплекси (див. розділ 10), після чого утворення осадів більшості солей кальцію і магнію вже не спостерігається. У промисловості в якості реагентів використовують цеоліти, у лабораторії та побуті – натрій етилендіамінтетраацетат (трилон Б).

Термічний метод ґрунтується на реакції розкладання гідрокарбонатів, тому використовують цей метод виключно для води з високою карбонатною твердістю:



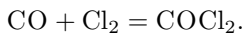
Дуже глибокого пом'якшення води досягають у *йонообмінному методі*. Цей метод спирається на використання іонітів – високомолекулярних нерозчинних сполук з полярними групами, здатними до йонного обміну. Внаслідок обміну йони E^{2+} з води переходять до складу іоніту, а йони Na^+ в еквівалентній кількості переходять з іоніту до розчину. Перевагою цього методу є, між іншим, можливість відновити іоніт після пом'якшення води для подальшого повторного використання.

Метод *зворотнього осмосу* полягає у продавлюванні води під тиском крізь мембрану, що є проникною для води та непроникною для розчинених речовин. Саме цей метод є найбільш перспективним не лише при пом'якшенні, а й при очищенні води. Найбільшого ефекту вдається досягти при комбінуванні зворотнього осмосу з іншими методами водопідготовки.

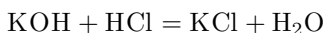
8. Загальні властивості розчинів

8.1. Вступ

Після вивчення загальних закономірностей перебігу реакцій (термодинаміка і кінетика) необхідно перейти до розгляду особливостей перебігу реакцій у реальних умовах. Зазначимо, що всі реакції можна розділити на дві великі групи. У реакціях першого типу взаємодія відбувається безпосередньо між тими сполуками, котрі вказані у рівнянні реакції:



Проте для реакцій другого типу передбачається наявність розчинника, а самі реакції відбуваються у розчинах. Наприклад, у реакції



мається на увазі реакція у гомогенній системі, однак калій гідроксид є твердою речовиною, а гідрогенхлорид – газ.

Розчин – гомогенна система змінного складу, що знаходиться у стані хімічної рівноваги. До складу розчину завжди входить декілька (як мінімум – дві) сполук, які хімічно не взаємодіють між собою. **Компонентами розчину** називають чисті речовини, з яких можна приготувати даний розчин. Так, водний розчин натрій хлориду складається з двох компонентів – H_2O і NaCl .

За своєю природою розчини є дисперсними системами, в яких частинки однієї речовини рівномірно розподілені у іншій. Розчини класифікують за агрегатним станом системи: газоподібні, рідкі та тверді. За ступенем дисперсності розрізняють:

- механічні суміші із розмірами частинок більше 10^{-7} м (мають поверхню поділу між частинками);
- істинні розчини з частинками атомних і молекулярних розмірів ($< 10^{-9}$ м, не мають поверхні поділу між частинками);
- колоїдні системи з проміжним між сумішами та розчинами розміром частинок ($10^{-7} - 10^{-9}$ м).

Іноді колоїдні розчини називають *золями*. Золі не мають просторової структури, на відміну від *гелів*, у яких один з компонентів утворює безперервну тривимірну молекулярну структуру у пустотах якої знаходиться розчин. Гелі утворюються із золів при коагуляції, зменшенні температури, збільшенні концентрації розчиненої речовини.

Механічні суміші та (у значно меншому ступені) колоїди термодинамічно нестабільні, тобто з часом руйнуються. Деякі з механічних сумішей мають власні назви, які корисно знати (табл. 8.1)

У колоїдах частинки настільки маленькі, що в оптичний мікроскоп їх не видно. Проте диспергована фаза розсіює світло і тому при боковому освітленні колоїдного розчину спостерігається світловий слід – ефект Тіндалля. Таким способом легко відрізнити колоїдний розчин від істинного, адже істинні розчини ефекту Тіндалля не виявляють.

8.2. Способи вираження складу розчину

Розчини є, як мінімум, двохкомпонентними системами, склад яких може змінюватися у широких межах. У зв'язку з цим слід визначитися із способами вираження складу розчину і таких способів існує декілька.

Мольною часткою компонента у розчині називають відношення кількості цього компонента до загальної кількості всіх компонентів розчину:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}, \text{ причому } \sum_i x_i = 1.$$

Масова частка компонента у розчині – відношення маси компонента до маси розчину:

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum_j m_j}, \quad \left(\sum_i \omega_i = 1 \right).$$

Молярність розчину за компонентом i визначається кількістю речовини i , що міститься у 1 дм³ (1 л) розчину:

$$c_i = \frac{n_i}{V_{\text{р-ну}}}, \quad [c] = \text{моль/л} \equiv \text{М}.$$

Близькою за змістом величиною є *нормальність* – кількість речовини еквівалента, що міститься у 1 дм³ розчину.

Таблиця 8.1 – Назви механічних сумішей різної природи

Другий компонент	Основний компонент		
	г	р	т
г	–	піна	пористі системи
р	туман	емульсія	капіляри
т	дим, аерозоль	суспензія	твердий розчин

Моляльність розчину за компонентом i – це відношення кількості речовини компонента i до маси розчинника у кг.

$$b_i = \frac{n_i}{m_{\text{р-ка}}}.$$

Останній спосіб вираження складу розчину містить термін «розчинник», який слід чітко визначити. Якщо компоненти розчину в індивідуальному стані належать різним агрегатним станам, то розчинником буде той з них, котрий знаходиться в агрегатному стані розчину. У рідкому водному розчині амоніаку розчинником буде саме вода через те, що H_2O є рідким компонентом, а NH_3 – газ. Коли обидва компоненти знаходяться в агрегатному стані розчину, розчинником буде той, маса якого у розчині більше. При цьому вода через свою особливу роль завжди вважається розчинником, за виключенням випадку утворення розчину зі спиртом.

Зазначимо, що, на відміну від інших способів вираження складу розчину, молярна концентрація залежить від температури. Це пояснюється зміною об'єму з підвищенням температури: як правило, нагрівання призводить до збільшення об'єму системи. Кількість речовини і маса від температури не залежать.

Склад розчину може варіюватися у широких межах. Існують речовини, котрі змішуються між собою у будь-яких співвідношеннях. Усі гази змішуються між собою необмежено. Подібним прикладом серед рідин є спирт і вода, вода і оцтова кислота. Для твердих речовин розчинність має певну межу і її називають розчинністю. **Розчинність** – концентрація розчину, в якому дана речовина більше не може розчинитися за даної температури. Сам розчин з такою концентрацією називають *насиченим*. Розчини з меншою концентрацією називають *ненасиченими*. Шляхом спеціальних маніпуляцій іноді вдається одержати розчини з концентраціями, які перевищують розчинність. Такі так звані пересичені розчини завжди термодинамічно нестабільні ($\Delta G_f^\circ > 0$): з часом надлишок розчиненої речовини виділяється в окрему фазу (осад) і розчин стає насиченим.

До розчинів можна віднести так звані **кристалогідрати** – кристали, що містять у своєму складі певну кількість води. Прикладами такого роду є $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ та багато інших подібних. Причиною утворення кристалогідратів є здатність розчиненої речовини міцно зв'язувати розчинник й утримувати його навіть у кристалічній фазі. Іноді зв'язок виявляється настільки міцним, що

молекули води можуть поглинатися навіть з повітря. Таку здатність поглинати водяну пару повітря називають **гігроскопічністю**. Гігроскопічні речовини використовують, зокрема, для осушування газів (CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ тощо).

У розрахунках за участю кристалогідратів завжди слід пам'ятати про те, що розчиною речовиною називають безводну сполуку, а маса кристалогідрату включає також певну масу зв'язаного розчинника. Ця маса розчинника визначається складом кристалогідрату. Наприклад, при розчиненні у 100 г води 40 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ масову частку одержаного розчину слід визначати акуратно. За визначенням:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{m_{\text{р-ну}}}, \quad m_{\text{р-ну}} = 100 + 40 = 140 \text{ г.}$$

Далі слід знайти масу CuSO_4 , що міститься у 40 г кристалогідрату. Для цього використаємо умову рівності кількостей CuSO_4 і кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

$$\frac{m(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)} = \frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = n_{\text{реч.}}$$

Тоді розрахунок дає

$$m(\text{CuSO}_4) = \frac{M(\text{CuSO}_4) \cdot m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{159,5 \cdot 40}{249,5} \approx 26 \text{ г.}$$

Отже, $\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{26}{140} = 0,1857 \approx 19\%$.

Доволі часто на практиці доводиться вирішувати задачу одержання розчину певної речовини змішуванням наявних розчинів цієї речовини різних концентрацій або просто розведенням розчину. Загальним шляхом розв'язання цієї задачі є так званий **метод «хреста»** для змішування розчинів. Розглянемо його на конкретному прикладі.

Задача. Які об'єми 20%-го ($\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$) і 6%-го ($1,04 \text{ г/см}^3$) розчинів H_2SO_4 слід узяти для приготування 5 л 10%-го розчину ($1,07 \text{ г/см}^3$)?

Розв'язання складається з послідовності таких дій (рис. 8.1).

1. Записуємо у стовпчик значення концентрацій вихідних розчинів (20 і 6%).
2. У центрі хреста ставимо шукану концентрацію (10%).
3. По діагоналям записуємо різницю між більшим і меншим числом ($20 - 10 = 10$; $10 - 6 = 4$).

4. Результат використовуємо для визначення об'ємів розчинів:

$$V_{20\%} = \frac{4 \cdot 5350}{14 \cdot 1,14} = 1340,9 \text{ мл}, \quad V_{6\%} = \frac{10 \cdot 5350}{14 \cdot 1,04} = 3674,4 \text{ мл},$$

де $5350 = V \cdot \rho = 5000 \cdot 1,07$ – маса 10%-го розчину, 14 – сума частин вихідних розчинів

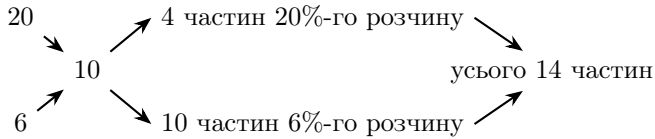


Рисунок 8.1 – Метод «хреста» для змішування розчинів

Відмітимо, що $1340,9 + 3674,3 = 5015,3 > 5000$ мл. Сума об'ємів вихідних розчинів більше об'єму кінцевого розчину. На відміну від маси, **об'єм не є адитивною величиною**: сума об'ємів компонентів не є об'ємом розчину!

8.3. Властивості ідеальних розчинів

Вивчення властивостей розчинів почнемо з найпростішої моделі. **Ідеальним** називають такий розчин, утворення якого не супроводжується тепловими та об'ємними ефектами. Це означає, що компоненти розчину рівномірно перемішані у його об'ємі і хімічно між собою не взаємодіють (як частинки в ідеальному газі). Серед реальних систем близькі до ідеальних дуже розведені розчини малополярних речовин одна в одній.

Виявляється, що властивості ідеального розчину визначаються складом, але не природою його компонентів! Тоді залежність деякої характеристики ідеального розчину P задається формулою

$$P_{p-ny} = x_1 \cdot P_1 + x_2 \cdot P_2 + \dots + x_i \cdot P_i = \sum_n x_n \cdot P_n.$$

Наприклад, густина двохкомпонентного розчину ρ_{p-ny} визначається складом розчину (мольними частками компонентів x_1 і x_2) та значенням густини кожного компоненту (ρ_1 та ρ_2):

$$\rho_{p-ny} = x_1 \cdot \rho_1 + x_2 \cdot \rho_2.$$

Як і усі інші характеристики ідеального розчину, тиск пари над таким розчином визначається виключно його складом. Для простоти далі розглядатимемо лише двохкомпонентний розчин для якого тиск пари становитиме

$$p_{заг} = p_A + p_B,$$

де А – розчинена речовина; В – розчинник. Тобто p_A і p_B – парціальні тиски пари компонентів, що у сумі дають загальний тиск пари над розчином.

Для ідеального розчину нелетючої речовини у летючому розчиннику виконується **закон Рауля** (1886): тиск насиченої пари розчинника над розчином пропорційний його мольній частці у розчині:

$$p_B = p_B^\circ x_B.$$

де p_B° – тиск пари чистого розчинника. Інше формулювання закону Рауля може бути таким: відносне зниження тиску насиченої пари розчинника дорівнює мольній частці розчиненої речовини:

$$\frac{p_B^\circ - p_B}{p_B^\circ} = x_A.$$

Це означає, що із збільшенням концентрації розчину тиск пари розчинника над ним падатиме (причому незалежно від летючості розчиненої речовини!). Цей закон можна пояснити за допомогою використання принципу Ле-Шател'є до рівноваги $c(B)_г \rightleftharpoons c(B)_{р-н}$. При додаванні речовини А у розчин $c(B)_{р-н}$ зменшується, що призводить до зміщення рівноваги праворуч, тобто зменшує концентрацію розчинника (В) у газовій фазі.

Якщо тиском пари розчиненої речовини не можна знехтувати, то буде виконуватися **закон Генрі** (1803): розчинність летючої речовини пропорційна її парціальному тиску ($T = \text{const}$):

$$x_A = k p_A.$$

Наслідком закону Генрі є те, що різке зниження тиску призводить до виділення розчиненого газу з рідини (*кессонна хвороба*). І навпаки, підвищення тиску завжди збільшує розчинність газів у рідинах; це використовують при виготовленні газованих напоїв.

Зниження тиску пари над розчином впливає на температури його кипіння та кристалізації. Адже рідина кипить коли тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску. Закон Рауля вказує, що тиск насиченої пари розчинника над розчином нелетючої речовини менший за тиск пари над чистим розчинником. Однаковий тиск над розчином і чистим розчинником досягається за різних температур, причому для розчину ця температура вище.

Розчинник починає кристалізуватися коли тиск пари над рідким розчином дорівнює тиску пари над твердим розчинником. Звернемо увагу на два важливі моменти у наведеному твердженні.

- Над твердим розчинником також є пара, тому на морозі випрана білизна сохне.

- З розчину зазвичай кристалізується чистий розчинник. Це дозволяє одержати відносно чисту воду виморожуванням частини розчину, відділенням криги з її подальшим плавленням. При такій процедурі майже всі домішки залишаються у розчині та не переходять у кригу.

Зниження тиску пари над розчином призводить до кристалізації розчинника з розчину за більш низької температури, ніж для чистого розчинника. Обидва явища – підвищення температури кипіння та зниження температури плавлення – пояснює рис. 8.2.

Розглянуті явища вказують на різницю у поведінці чистого розчинника і розчину при фазових переходах. Чистий розчинник змінює фазовий стан (кипить чи кристалізується) при фіксованій температурі, а розчин – в інтервалі температур, адже концентрація киплячого або замерзаючого розчину постійно змінюється.

Для ідеальних розчинів підвищення температури кипіння $T_{\text{кип}}$ і зниження температури замерзання $T_{\text{зам}}$ не залежать від природи розчиненої речовини і прямо пропорційні кількості розчинених частинок (молярності):

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E b, \quad K_E = \frac{RT_{\text{вип}}^2}{1000\Delta H_{\text{вип}}}$$
$$\Delta T_{\text{зам}} = K_K b, \quad K_K = \frac{RT_{\text{пл}}^2}{1000\Delta H_{\text{пл}}}$$

Сталі K_E і K_K називають ебуліоскопічною та кріоскопічною сталою; вони визначаються ентальпіями ΔH і температурами T фазових переходів розчинника (випаровування і плавлення).

Самі рівняння використовують для визначення молекулярних мас малолетких електролітів. Для виміряного значення ΔT і заданого складу розчину b молярна маса речовини у розчині визначається як

$$M(A) = Kb/\Delta T.$$

Інформація про молярну масу дозволяє з'ясувати стан, в якому знаходиться розчинена речовина: асоційованому (димер, тример тощо) або у мономолекулярному.

Приклад. Визначте температуру замерзання ($^{\circ}\text{C}$) розчину 0,1 г $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у 100 г води ($K_K = 1,86 \text{ K}\cdot\text{кг}/\text{моль}$).

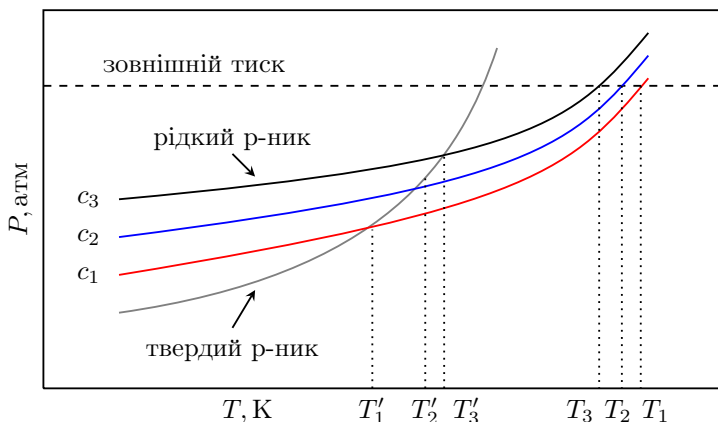
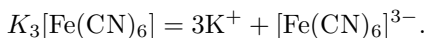


Рисунок 8.2 – Залежність температури кипіння T і кристалізації T' від концентрації розчину

При розв'язуванні цього завдання зауважимо, що у водному розчині $K_3[Fe(CN)_6]$ розпадається з утворенням 4 частинок (іонів):



Тоді формулу для визначення $\Delta T_{\text{зам}}$ треба дещо змінити для урахування нової кількості частинок у розчині:

$$\Delta T = K_K \cdot b \cdot i,$$

де i – кількість частинок, що з'являються з однієї вихідної частинки розчиненої речовини (так званий *ізотонічний коефіцієнт*). З урахуванням цього маємо ($M(K_3[Fe(CN)_6]) = 329$ г/моль):

$$\Delta T = 1,86 \cdot \frac{0,1}{329} \cdot \frac{1000}{100} \cdot 4 = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Властивості розчинів, що залежать лише від кількості розчинених частинок, називають *колігативними*. Крім зміни $\Delta T_{\text{кип}}$ і $\Delta T_{\text{зам}}$ сюди належить явище осмосу. **Осмсом** називають селективну дифузю (вибіркове проникнення) певного сорту частинок крізь напівпроникну перегородку. Як правило, через перегородку можуть проникати менші за розмірами молекули розчинника, але не розчиненої речовини (рис. 8.3).

У випадку, коли перегородка відділяє розчин від розчинника, останній може проходити крізь неї і зменшувати концентрацію розчину. Цей процес можна подавити, якщо прикласти зовнішній тиск у напрямку, протилежному до руху частинок розчинника. Це може

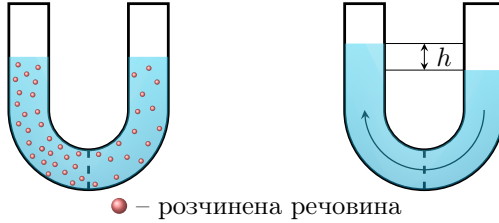


Рисунок 8.3 – Явище осмосу: молекули розчиненої речовини не можуть проникати крізь мембрану, а розчинник – може (вказано стрілкою)

бути гідростатичний тиск стовпа розчину $P_{\text{гдр}} = \rho gh$. Осмос припиняється, коли гідростатичний тиск досягає певного значення. Вант-Гофф пов'язав величину цього тиску з концентрацією ідеального розчину (**закон Вант-Гоффа**, 1886):

$$P_{\text{осм}} = cRT.$$

Вид цього рівняння збігається з виглядом рівняння Менделєєва-Клапейрона, тому закон іноді формують так: осмотичний тиск розчину дорівнює тому тиску, який створювала б розчинена речовина, якщо б вона у вигляді ідеального газу займала об'єм усього розчину за тієї ж температури.

9. Властивості розчинів електролітів

9.1. Вступ

Усі розглянуті вище явища описані без розгляду деталей взаємодії розчиненої речовини та розчинника. Фактично утворення розчину зводилося до рівномірного розподілу розчиненої речовини у розчиннику. Проте ми досягли межі можливості застосування подібного спрощення.

Процес взаємодії сполуки АВ з розчинником S, який називають *сольватацією*, описують двохстадійною схемою (рис. 9.1).

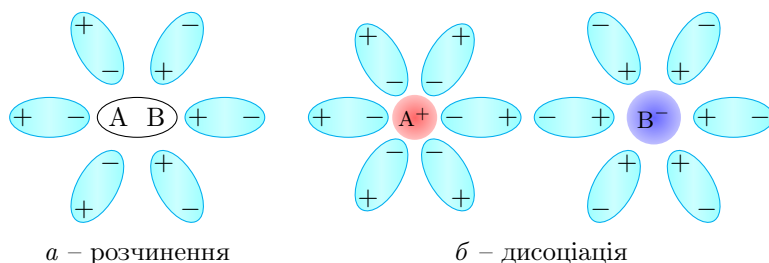
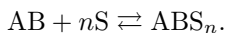


Рисунок 9.1 – Взаємодія розчиненої речовини з розчинником: розчинення та дисоціація

На першій стадії (розчинення) утворюються так звані сольватовані молекули розчиненої сполуки:



Якщо сполука розчиняється у даному розчиннику, ця стадія обов'язково присутня складовою частиною у загальному процесі, інакше речовина випаде в осад. На цій стадії процес може зупинитися. При цьому утворюється розчин з двома характерними особливостями:

1. кількість розчинених до і після утворення сольвату не змінюється, тобто не змінюється концентрація частинок;
2. у розчині існують лише електронейтральні частинки, тому подібні розчини не проводять електричний струм.

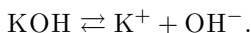
Утворену після першої стадії взаємодії систему називають розчином неелектроліту. Саме для розведених розчинів цього типу виконуються закони ідеальних розчинів, розглянуті вище. Прикладами подібних розчинів є цукор у воді, інертні гази у рідині і т. п.

У деяких системах взаємодія відбувається і за другою стадією – дисоціацією або розпадом на йони:

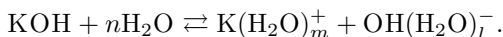


Утворений за такою схемою розчин відносять до електролітних розчинів. Власне електролітом називають сполуку, яка здатна утворювати йони у розчині чи розплаві. Теорію, що описує утворення розчинів електролітів та поведінку подібних систем, називають **теорією електролітичної дисоціації** (Арреніус, 1887). Властивості розчинів електролітів помітно відрізняються від властивостей ідеальних розчинів тієї ж концентрації. Основна причина цього факту полягає у присутності в розчинах електролітів іонів, котрі різко змінюють характер міжчастинкових взаємодій у системі.

Іноді для простоти реакцію дисоціації електроліту записують у вигляді:



Проте завжди мається на увазі реакція наступного виду (для водного розчину):



9.2. Загальні характеристики розчинів електролітів

Кількісною характеристикою процесу дисоціації може виступати ступінь дисоціації або іонізації:

$$\alpha = \frac{n}{n_0},$$

де n_0 – загальна кількість частинок розчиненої речовини у розчині, n – кількість частинок, що продисоціювали. Якщо чисельник і знаменник дроби поділити на об'єм розчину, від кількостей сполук можна перейти до зручних молярних концентрацій:

$$\alpha = \frac{c}{c_0}.$$

Поділ електролітів на сильні і слабкі часто проводять за значенням ступеню дисоціації. Сильні електроліти мають $\alpha > 30\%$, для слабких електролітів $\alpha < 3\%$, а інші електроліти відносять до електролітів середньої сили. Недолік такого підходу полягає у тому, що α залежить від температури, природи розчинника і розчиненої речовини, а також (найважливіше) від концентрації розчину. Збільшення концентрації призводить до зменшення α і навпаки. Цікаво, що величина електричної провідності розчину електроліту χ (зворотня величина до електричного опору розчину) змінюється з підвищенням концентрації

дещо інакше. Спочатку провідність розчину зростає, потім досягає максимуму і далі починає зменшуватися (рис. 9.2). Причиною такого вигляду концентраційної залежності є проста ідея: чим більше у розчині іонів, тим сильніше вони взаємодіють. Різниця ж ходу залежності пояснюється різною математичною природою величин: α – відносна величина (визначається відношенням концентрацій), χ – абсолютна, адже провідність визначається абсолютною концентрацією іонів.

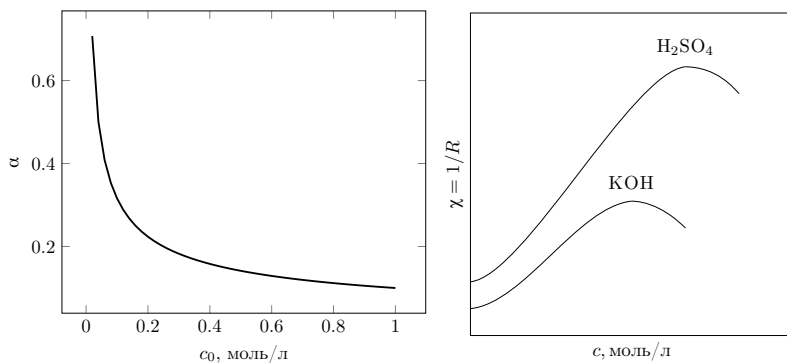
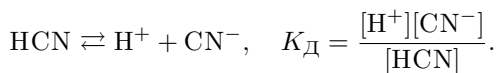


Рисунок 9.2 – Залежність ступеню дисоціації α і електричної провідності χ від концентрації

Тому процес дисоціації зручніше характеризувати **константою дисоціації**. Наприклад, для реакції дисоціації кислоти HCN у водному розчині маємо:



На відміну від α , $K_{\text{д}}$ не залежить від концентрації розчину, а залежить лише від температури і природи електроліту. Чим більше $K_{\text{д}}$, тим сильнішим є електроліт, тобто тим краще він дисоціює на йони. Спираючись на константу дисоціації, можна більш строго класифікувати електроліти за силою, а саме: якщо $K_{\text{д}} > 10^{-2}$, електроліт вважають сильним.

Існує зв'язок між α і $K_{\text{д}}$. Для електроліту, що дисоціює на один катіон і один аніон, справедливий закон розведення Оствальда:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Для дуже слабкого електроліту ($\alpha \ll 1$) закон можна записати у вигляді

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{c}}.$$

Це означає, що розведення розчину у 100 разів має наслідком збільшення ступеня дисоціації лише у 10 разів.

Для приблизної оцінки сили кислот застосовують емпіричне *правило Полінга*. Для неорганічної оксигенвмісної кислоти типу H_nXO_m значення першої константи дисоціації пов'язане зі значенням $(m - n)$. Якщо $(m - n) = 0$, то кислота дуже слабка, при 1 – слабка, при 2 – сильна, при 3 кислота дуже сильна. Крім того, існують приблизні формули для розрахунку констант дисоціації багатоосновних кислот. Цікаво, що ступінчаті константи дисоціації різних багатоосновних кислот знаходяться між собою у наступному приблизному співвідношенні:

$$K_{D1} : K_{D2} : K_{D3} = 1 : 10^{-5} : 10^{-10}.$$

Для фосфатної кислоти значення ступінчатих констант становлять $K_{D1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_{D2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_{D3} = 5,0 \cdot 10^{-13}$ і наведене вище співвідношення виконується доволі точно. Для карбонатної кислоти ($K_{D1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{D2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$) співвідношення виконується гірше, проте похибка є абсолютно прийнятною для емпіричного правила.

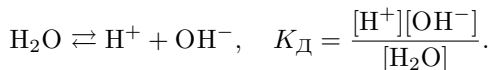
На підставі рівняння дисоціації електроліту можна визначити кількість частинок у кінцевому розчині та зробити припущення про значення, наприклад, осмотичного тиску. Проте безпосереднє вимірювання характеристик розчину дає інші значення. Проблема полягає у тому, що реальний розчин поводить себе не так, як ідеальний. Для опису поведінки реальних розчинів за допомогою рівнянь для ідеальних розчинів використовують поняття про активність.

Під *активністю* розуміють таку концентрацію даної розчиненої речовини, котру повинен мати ідеальний розчин, який має однакові з даним розчином властивостями. Зв'язок між активністю компонента у розчині і його концентрацією визначається співвідношенням $a_i = \gamma_i c_i$. *Коефіцієнт активності* γ визначає ступінь відхилення властивостей даного розчину від властивостей розчину ідеального. Розрахунок подібних коефіцієнтів є складною проблемою, яку у загальному виді ще не розв'язали. Строго кажучи, у наступних формулах потрібно використовувати активності замість концентрацій, проте для спрощення розрахунків використовують звичайні концентрації розчинів.

Основна ідея введення активностей полягає у тому, щоб зберегти формули, виведені для властивостей ідеальних розчинів, проте зробити їх придатними для опису властивостей реальних розчинів.

9.3. Самоіонізація розчинника, рН

Розпад на іони спостерігається не лише для розчинених сполук у розчині, а й для самого розчинника. Для води рівняння цієї реакції і відповідна константа рівноваги виглядатимуть так:



Відомо, що вода погано дисоціює на іони, тому рівноважну концентрацію молекул води $[\text{H}_2\text{O}]$ можна вважати сталою величиною, причому $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,5$ моль/л. Тоді можна записати вираз для нової константи, більш зручної у використанні:

$$K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}].$$

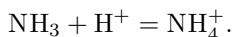
Константу K_{w} називають **іонним добутком води**. Експериментально встановлено, що $K_{\text{w}} = 10^{-14}$ ($T = 295$ К). У чистій воді концентрації іонів гідрогену та гідроксид-іонів повинні бути однаковими, адже при дисоціації вони утворюються в рівних кількостях:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{w}}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

K_{w} помітно змінюється з температурою, проте не залежить від концентрації йонів (як і будь-яка інша константа рівноваги). Важливо розуміти, що у разі зміни концентрації одного з іонів H^+ або OH^- за рахунок дисоціації стороннього електроліту відповідно зміниться і концентрація другого йону таким чином, щоб добуток концентрацій залишився рівним K_{w} .

Із самодисоціацією розчинника тісно пов'язані кислотні й основні властивості електролітів. Існує декілька теорій кислот і основ, які відрізняються галузями використання.

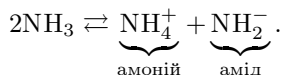
За Брьонстедом у водних розчинах кислотою буде сполука, котра виступає донором протону, а основою – сполука, що є його акцептором. У водному розчині HCl відщеплює протон, тому це – кислота, а молекула NH_3 виявляє основні властивості за рахунок перебігу реакції



Відомі сполуки, котрі не містять протонів, проте проявляють у водних розчинах сильні кислотні властивості (SnCl_4).

За Льюїсом кислота – акцептор пари електронів, а основа – її донор ($\text{NH}_3 + \text{BF}_3$), однак подібне визначення суттєво розширює межі кислотно-основних взаємодій і це має свої недоліки.

У відповідності до теорії сольвосистем кислотами виступають сполуки, у розчинах яких присутні ті ж катіони, котрі утворюються при самодисоціації розчинника. Відповідно розчини основ містять аніони, котрі утворюються при самодисоціації розчинника. У рідкому амоніаку основами будуть аміді, а кислотами – сполуки амонію, тому що рівняння самодисоціації амоніаку має наступний вигляд:



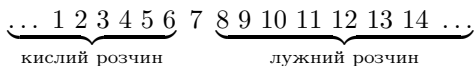
Ця теорія відкриває шлях для визначення кислотності неводних систем, проте і вона не позбавлена ряду суттєвих недоліків.

Для характеристики кислотності водних розчинів використовують спеціальний параметр – **водневий показник рН**. За визначенням, рН є від'ємним десятковим логарифмом активності йонів гідрогену:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+).$$

Часто активність під знаком логарифму замінюють концентрацією, що може привести до явно невірних результатів. Так, рН ніколи не опускається нижче 0 і не підіймається вище 14 для водних розчинів саме тому, що у висококонцентрованих розчинах кислот і лугів коефіцієнти активності набувають малих значень й активність стає суттєво меншою за концентрацію. Тому рН розчину HCl з концентрацією 1 моль/л не характеризується $\text{pH} = -1$. Однак для спрощення розгляду надалі ми використовуватимемо виключно концентрації.

У чистій воді $c(\text{H}^+) = 10^{-7}$ моль/л, тому рН такої системи дорівнює 7. У кислих розчинах іони H^+ присутні у більших кількостях, ніж у чистій воді, тому рН кислих розчинів буде менше 7. Наприклад, для розчину HCl з молярною концентрацією 0,001 моль/л рН складає 3, адже $0,001 = 10^{-3}$, а $-\lg 10^{-3} = 3$. Лужні розчини характеризуються значеннями $\text{pH} > 7$. Таким чином, значення $\text{pH} = 7$ виступає межею між кислими і лужними розчинами:



Аналогічно до рН за змістом величиною є рОН – від’ємний десятковий логарифм активності гідроксид-іонів:

$$\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-).$$

Величини рН і рОН пов’язані між собою таким співвідношенням:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

На практиці для визначення характеру середовища використовують *індикатори* – сполуки, забарвлення яких залежить від рН. Найважливішими індикаторами у курсі загальної та неорганічної хімії є лакмус, метилоранж и фенолфталеїн. Забарвлення цих речовин у залежності від рН наведене у табл. 9.1 і на рис. 9.3.

Таблиця 9.1 – Забарвлення найважливіших індикаторів у різних середовищах

Середовище	Лакмус	Метилоранж	Фенолфталеїн
pH < 7	червоне	рожеве	—
pH = 7	фіолетове	помаранчеве	—
pH > 7	синє	жовте	малинове



Рисунок 9.3 – Найважливіші індикатори

9.4. Реакції у розчинах електролітів

Зміна концентрації йонів є важливим фактором зміщення рівноваги у розчинах. Напрямок зміщення рівноваги визначається принципом Ле-Шательє. *Рівновага у розчинах електролітів завжди зміщується у бік утворення слабких електролітів або осадів:*

- $2\text{AgNO}_3 + \text{BaCl}_2 = 2\text{AgCl}\downarrow + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – утворення осаду;
- $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{S}\uparrow + 2\text{NaCl}$ – виділення газу;
- $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$ – утворення слабого електроліту (наприклад, H_2O , комплексної сполуки тощо).

Для опису реакцій у розчинах електролітів використовують три форми запису:

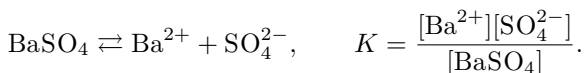
- $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{S}\uparrow + 2\text{NaCl}$ – молекулярна форма;

- $2\text{Na}^+ + \text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{H}_2\text{S}\uparrow + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$ – іонно-молекулярна форма;
- $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}\uparrow$ – скорочена форма.

Молекулярну форму використовують для розрахунків за рівнянням реакції або для опису стехіометрії взаємодії між речовинами. Іонно-молекулярна форма передає деталі взаємодії у розчині через демонстрацію йонів, на які дисоціюють сполуки у розчині. Скорочена форма відображає сутність взаємодії, адже вона вказує лише значущі для взаємодії частинки. Змістом наведеного вище рівняння є взаємодія сульфідів з кислотами: дія кислоти (H^+) на сульфід-іон у розчині веде до виділення сірководню H_2S , незалежно від складу сульфиду і кислоти. Якщо якийсь сульфід розчиняється у воді і дисоціює на йони, у присутності кислоти (достатньо сильної) обов'язково почне виділятися сірководень.

Добуток розчинності

Аналогічно реакції дисоціації розчинника можна розглядати дисоціацію малорозчинної сполуки. Прикладом може бути рівновага у розчині над осадом барій сульфату:



У розчині концентрація BaSO_4 незначна (сполука малорозчинна!) і залишається постійною завдяки наявності осаду, адже розчинення осаду підтримує значення концентрації на рівні розчинності. Тому можна ввести нову константу

$$K_s = K \cdot [\text{BaSO}_4] = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}],$$

яку називають **добутком розчинності** (ДР). У загальному випадку для реакції



добуток розчинності має наступний вираз:

$$K_s \equiv \text{ДР} = [\text{K}^{a+}]^n [\text{A}^{b-}]^m.$$

Виходячи з ДР можна встановити, чи буде утворюватися осад за наявних умов (концентрації йонів). Якщо підстановка відомих концентрацій іонів у вираз для ДР дає в результаті розрахунку величину більшу, ніж табличне значення ДР, то осад утворюватиметься. Якщо ж добуток концентрацій у відповідних ступенях менший за ДР, то

утворення осаду не буде спостерігатися або наявний осад почне розчинятися:

- $c^n(K^{a+})c^m(A^{b-}) > K_s$ – умова *випадіння* осаду;
- $c^n(K^{a+})c^m(A^{b-}) < K_s$ – умова *розчинення* осаду.

Чим менше K_s , тим гірше сполука розчиняється у воді. ДР може стати у нагоді, коли потрібно зменшити концентрацію певного йона нижче заданого значення – гранично допустимої концентрації (ГДК). У такому випадку концентрацію партнера по реакції слід відповідно збільшити. Наприклад, для зниження у розчині концентрації небезпечного йона Hg^{2+} до рівня 10^{-10} моль/л необхідна присутність іонів S^{2-} з концентрацією не менше 10^{-42} моль/л, адже

$$K_s(HgS) = c(Hg^{2+}) \cdot c(S^{2-}) = 10^{-52}.$$

На практиці це означає, що присутність у розчині слідових кількостей сульфід-іонів повністю виключає наявність у ньому йонів Hg^{2+} .

Приклад. Розчин одночасно містить іони Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} і Hg^{2+} з концентрацією кожного іону 10^{-3} моль/л. Який осад випаде з цього розчину при додаванні розчину Na_2S з концентрацією 10^{-6} моль/л, якщо добутки розчинності MnS , FeS , ZnS і HgS становлять 10^{-13} , 10^{-18} , 10^{-24} , і 10^{-53} відповідно.

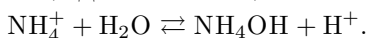
В осад першою буде випадати найменш розчинна сполука, а саме та, добуток якої є найнижчим. Порівняння поданих значень ДР веде до висновку, що першим випадатиме осад HgS . Між тим у осад при заданих значеннях концентрацій іонів випадатимуть усі сульфіди, адже для кожного з них виконується умова випадіння осаду.

Гідроліз

Особливим видом рівноваги у розчинах є гідроліз. **Гідроліз** – процес обміну йонами між водою та розчиненим у ній електролітом. Цей процес відбувається тоді, коли у розчині з'являється ще один (окрім води) слабкий електроліт: кислота або основа. Наприклад, у водному розчині сіль NH_4Cl спочатку повністю дисоціює (сильний електроліт!):



а потім іон амонію піддається гідролізу завдяки утворенню слабого електроліту – NH_4OH ($K_D = 1,79 \cdot 10^{-5}$)



Гідроліз відбувається за тим йоном, котрому відповідає слабкий електроліт. У наведеному прикладі це йон амонію, проте у загальному

випадку гідроліз може відбуватися як за катіоном так і за аніоном або за обома йонами одразу. Причому в останньому випадку гідроліз може набувати характер незворотного процесу (табл. 9.2).

Таблиця 9.2 – Реакції гідролізу для різних солей

Сіль	Рівняння гідролізу
CuCl_2	$\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuOHCl} + \text{HCl},$ $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$
Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{NaHSO}_3,$ $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$
Al_2S_3	$\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$

При гідролізі змінюється рН середовища: якщо гідролізується катіон, то $\text{pH} < 7$, а у випадку гідролізу за аніоном $\text{pH} > 7$. Коли ж гідролізуються обидва йони, то значення рН визначається співвідношенням сили двох слабких електролітів.

Як і всі рівноваги, гідроліз описують відповідною константою рівноваги, котру називають константою гідролізу K_{Γ} :

$$K_{\Gamma}(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Константу гідролізу одержують шляхом комбінації константи дисоціації слабого електроліту та йонного добутку води:

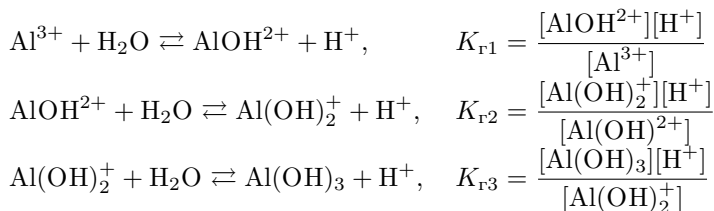
$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_d}$$

Аналогічно до поняття про ступінь дисоціації вводять таку характеристику, як **ступінь гідролізу** h . Це – відношення концентрації частинок, що піддалися гідролізу, до вихідної концентрації іонів:

$$h = \frac{c_{\text{гид}}}{c_{\text{вих}}}$$

Підвищення температури завжди посилює гідроліз, тому що йонний добуток води з підвищенням температури збільшується дуже швидко, отже відповідна константа гідролізу також збільшується.

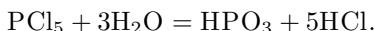
Гідроліз багатозарядних іонів є ступінчастим процесом:



При цьому за першим ступенем гідролізу завжди відбувається сильніше, ніж за наступними ступенями, тобто

$$K_{r1} > K_{r2} > K_{r3}.$$

Іноді під гідролізом розуміють обмінну реакцію будь-якої речовини з водою. Це визначення широко використовують в органічній хімії, але зустрічається воно також у хімії неорганічній. Наприклад, неелектроліт PCl_5 взаємодіє з водою з утворенням двох кислот:



Буферні розчини

Цікавим прикладом використання реакції дисоціації слабкого електроліту є буферні розчини. **Буферний розчин** здатний підтримувати значення рН на певному рівні за рахунок перебігу оборотної реакції дисоціації слабкого електроліту – кислоти або основи. Значення рН у буферному розчині залишається незмінним як при додаванні невеликої кількості сильної кислоти чи основи, так і при розведенні розчину.

Умовами для роботи буферної системи є одночасна присутність у значній кількості двох частинок: тієї, що дисоціює, та продукту дисоціації. Приклади буферних систем наведено у табл. 9.3. Отже буферними системами можуть виступати не лише пари кислота + сіль або основа + сіль, але й пара двох солей багатоосновної кислоти.

Таблиця 9.3 – Буферні системи різних складів

Оборотна реакція	Компоненти буферу
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	CH_3COOH , CH_3COONa
$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	NH_4OH , NH_4Cl
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	KH_2PO_4 , K_2HPO_4

Принцип дії будь-якого буферу однаковий: іони, що впливають на рН (H^+ чи OH^-) з'являються за рахунок дисоціації (рівновага змі-

щується зліва направо), а поглинаються за рахунок асоціації (рівновага зміщується вліво).

Розглянемо систему, яка складається із суміші ацетатної кислоти та її солі – натрій ацетату. Припустимо, що взято 100 мл розчину, причому концентрація кожного компонента становить по 0,1 моль/л. У розчині встановлюється рівновага



для якої ми визначимо значення рН шляхом розрахунку рівноважного складу розчину. Важливо розуміти, що натрій ацетат (сіль) – сильний електроліт і тому він повністю дисоціює у розчині. Отже, вихідна концентрація іонів CH_3COO^- дорівнює вихідній концентрації солі. Для розрахунку рівноважного складу використовуємо таблицю 9.4.

Таблиця 9.4 – Концентрації частинок у ацетатному буфері

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H^+
$c_{\text{вих}}$	0,1	0,1	–
$c_{\text{реак}}$	x	–	–
$c_{\text{утв}}$	–	x	x
$c_{\text{рівн}}$	$0,1 - x$	$0,1 + x$	x

Табличне значення константи дисоціації ацетатної кислоти становить $K_{\text{дис}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$, отже маємо:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,74 \cdot 10^{-5}, \quad \frac{(0,1 + x) \cdot x}{(0,1 - x)} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Рішенням є значення $x = 1,74 \cdot 10^{-5}$, тому

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg x = 4,76.$$

Тепер знайдемо рН у розчині після додавання 1 мл розчину з $c(\text{HCl}) = 1 \text{ М}$. За рахунок розведення доданої хлоридної кислоти у 100 разів одержимо $c(\text{H}^+) = 0,01 \text{ М}$ і запишемо одержані дані у таблицю 9.5

Розв'язання рівняння

$$\frac{(0,1 + x) \cdot (0,01 + x)}{(0,1 - x)} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

дає значення $x = -0,00997874$. Тоді

$$\text{pH} = -\lg(0,01 + x) = 4,67.$$

Таблиця 9.5 – Склад ацетатного буферу при додаванні кислоти

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H^+
$c_{\text{вих}}$	0,1	0,1	0,01
$c_{\text{реак}}$	x	–	–
$c_{\text{утв}}$	–	x	x
$c_{\text{рівн}}$	$0,1 - x$	$0,1 + x$	$0,01 + x$

Тобто значення рН змінилось усього на 0,09, а при додаванні цієї порції кислоти у 100 мл води зміна рН становитиме 2 одиниці!

При роботі буферу $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ і $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ змінюються мало, тому цілком припустимо вважати, що $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c(\text{кислоти})$, а $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c(\text{солі})$. Це дозволяє визначити значення рН буферного розчину через концентрації компонентів буферу:

$$\lg[\text{H}^+] = \lg K + \lg \frac{c(\text{кислоти})}{c(\text{солі})}, \quad \text{pH} = -\lg K + \lg \frac{c(\text{солі})}{c(\text{кислоти})}.$$

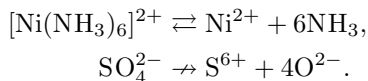
Буферні розчини широко використовують в аналітичній хімії для збереження характеру середовища (рН) при перебігу реакції; серед біологічних систем найвідомішим прикладом буферної системи є кров.

10. Комплексні сполуки

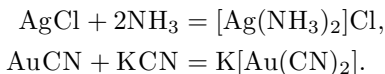
10.1. Вступ

Комплексними називають сполуки, у яких кристалічні решітки містять складні групи – комплекси. Комплекси утворені йонами або молекулами, здатними до самостійного існування у розчині, проте саме у комплексних сполуках виступають як єдине ціле.

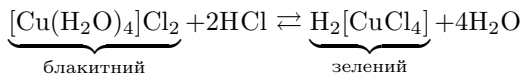
У цьому визначенні є декілька важливих моментів. По-перше, складні групи (комплекси) реально існують не лише у розчині, але й у кристалах, тобто вони достатньо стабільні. По-друге, комплекси складаються з частинок, здатних існувати у розчині самостійно. Тому частинка $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ належить до комплексних (складається з Ni^{2+} і NH_3), а частинка $[\text{SO}_4]^{2-}$ до комплексних не належить (S^{6+} і O^{2-} у розчині не існують):



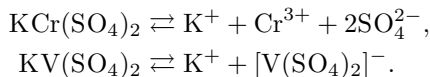
Реакції утворення комплексних сполук з простих є реакціями сполучення:



Іноді комплекси утворюються через реакцію обміну, зокрема коли і вихідна сполука, і продукт реакції містять комплекс:



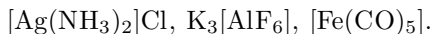
Межа між комплексними і простими сполуками доволі умовна. У певних задачах кальцій хлорид представляють формулою CaCl_2 ; інші задачі можуть вимагати більш складного опису і представлення будови кристалів тієї ж сполуки у вигляді $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$. Крім того, схожі за будовою сполуки можуть поводити себе по-різному. Сполука $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ дисоціює у розчині як подвійна сіль, а схожа на неї сполука $\text{KV}(\text{SO}_4)_2$ виявляє властивості комплексної сполуки:



10.2. Структура комплексних сполук

Комплексна сполука завжди містить комплекс. При записі формули ця група береться у квадратні дужки. Крім комплексу сполука

може мати, а може і не мати, окремі складові частини, котрі вказуються поза квадратними дужками. Наприклад:



Сам комплекс складається з комплексоутворювача (центрального атома) і лігандів. **Комплексоутворювачем** називають центральний елемент (атом або іон) комплексу, навколо якого розташовані інші частинки комплексу. Ці частинки, що координуються навколо центрального атома, називають **лігандами**. Разом комплексоутворювач і ліганди складають внутрішню сферу комплексу. Іони, що не входять до внутрішньої сфери та потрібні для балансу заряду у нейтральній сполуці, відносять до зовнішньої сфери (рис. 10.1).

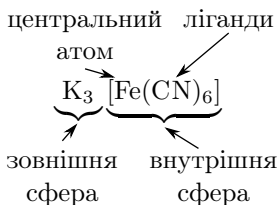


Рисунок 10.1 – Структура комплексних сполук

Найважливішою характеристикою комплексоутворювача є **координаційне число** (КЧ) – кількість місць у внутрішній сфері комплексу, котрі можуть бути зайняті лігандами. Відомі КЧ від 1 до 12 включно, проте найбільш розповсюджені комплекси – з КЧ 4 і 6. Дуже часто *КЧ дорівнює подвоєному заряду центрального атома*. Координаційна ємність ліганду визначається кількістю місць, які займає цей ліганд у внутрішній сфері комплексу. Більшість лігандів з курсу неорганічної хімії мають координаційну ємність 1 (Cl^- , NH_3 , H_2O , CN^- і т.д.); їх називають монодентатними. Існують і ліганди з координаційною ємністю 2 (наприклад, іон $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), 3 і більше. Такі ліганди відносять до полідентатних. Прикладом практично важливого полідентатного ліганду є аніон динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (рис. 10.2):

Іншими прикладами полідентатних іонів є краун-етери і криптанди (рис. 10.3). Міцність зв'язування центрального атома комплексу з подібними лігандами визначається відповідністю радіуса йона характеристичним розмірам ліганда, наприклад – розміру центральної порожнечі краун-етера.

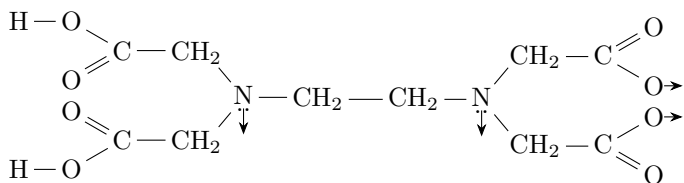
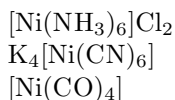


Рисунок 10.2 – Тетрадентатний іон етилендіамінтетраацетату (місця координації вказані стрілками)

10.3. Номенклатура комплексних сполук

Найбільш зручною є номенклатура побудована на рекомендаціях IUPAC. Її основні положення викладені нижче у вигляді загальних правил. У різних україномовних джерелах можна побачити відхилення від цього підходу; це пов'язано із загальними еволюційними процесами в українській мові.

1. *Порядок переліку іонів у сполуці.* Першим називають катіон у називному відмінку, а потім – аніон. Якщо аніон складається з атомів одного виду, то назва набуває суфіксу -ид (або -ід), а якщо аніон має складну будову – суфікс -ат. Сполуку неелектролітного типу називають одним словом.



гексамінінікол (II) хлорид,
калій гексаціаноникелат (II),
тетракарбонілнікол.

2. *Порядок переліку лігандів.* Серед лігандів спочатку вказують аніони, а потім – нейтральні частинки без розділення. Аніони перелічують у такому порядку: H^- , O^{2-} , OH^- , прості аніони (F^- , S^{2-}), поліатомні аніони, органічні аніони за абеткою. Катіони і нейтральні молекули перелічують за абеткою. Однак формули комплексів записують, як правило, у зворотному порядку: $[\text{M}(\text{L}^+)(\text{L}^0)(\text{L}^-)]$.

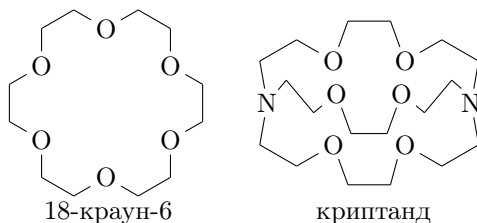


Рисунок 10.3 – Важливі полідентатні ліганди

$K[Pt(NH_3)Br_5]$	калій пентабромоаммінплатинат (IV),
$K_2[UO_2Cl_4]$	калій диоксотетрахлороуранат (VI),
$[Co(NH_3)_4(H_2O)Br]Cl_2$	бромакватетраммінкобальт (II) хлорид.

3. *Назви лігандів.* Деякі ліганди одержали назви від іонів з додаванням сполучної голосної «о», а деякі мають власні назви. Назви найважливіших, найбільш вживаних лігандів рекомендується запам'ятати: H^- – гідридо-, F^- – фторо-, O^{2-} – оксо-, O_2^{2-} – пероксо-, S^{2-} – тіо-, OH^- – гідроксо-, CN^- – ціано-, NCO^- – ціанато-, SCN^- – тіоціанато-, NO_2^- – нітро-, ONO^- – нітрито-, NH_2^- – амідо-, NH_2^{2-} – імідо-, $C_2O_4^{2-}$ – оксалато-, $NH_2(CH_2)_2NH_2$ – етилендіамін-, H_2O – аква-, NH_3 – аммін-, CO – карбоніл-, NO – нітрозил-.

4. *Префікси, що вказують на кількість лігандів.* Перед лігандами зі складними назвами, котрі вже містять чисельники, для позначення кількості лігандів використовують префікси біс-(2), тріс-(3), тетракіс-(4) і т.д. Назви таких лігандів беруть у дужки.

$[Cu(En)_2]Cl_2$	біс(етилендіамін)купрум (II) хлорид.
------------------	--------------------------------------

5. *Ступінь окиснення комплексоутворювача.* Якщо комплексоутворювач може знаходитися у декількох ступенях окиснення, його ступінь окиснення у даній сполуці вказують римською цифрою (або арабською зі знаком) у дужках:

$K_4[Fe(CN)_6]$	калій гексаціаноферат (II),
$K_3[Fe(CN)_6]$	калій гексаціаноферат (III).

На рис. 10.4 наведена схема зв'язку між формулою комплексної сполуки та її назвою.

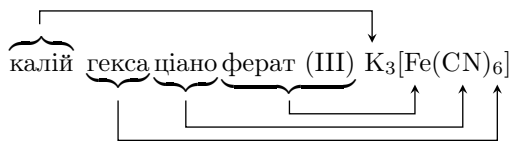
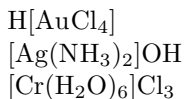


Рисунок 10.4 – Схема побудови назви комплексної сполуки

10.4. Класифікація комплексних сполук

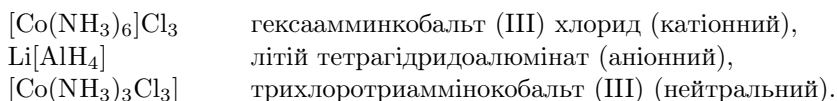
За типом *первинної дисоціації* комплексні сполуки поділяють на кислоти (при дисоціації утворюються лише катіони H^+), основи (аніон – лише OH^-) і солі.



гідроген тетрахлороаурат (III) (кислота),
діаммінаргентум гідроксид (основа),
гексааквахром(III) хлорид (сіль).

За природою лігандів виділяють аквакомплекси (ліганд – H_2O), амінокомплекси (NH_3), гідроксокомплекси (OH^-). Комплекси, лігандами в яких виступають залишки кислот, належать до ацидокомплексів (англ. *acid* – кислота), а якщо комплекс містить різні ліганди, то він є сполукою змішаного типу.

За знаком заряду розрізняють катіонні, аніонні і нейтральні комплекси:



Поліядерні комплекси містять більше одного комплексоутворювача, наприклад $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr} - \text{OH} - \text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$. Якщо в такому комплексі комплексоутворювачі зв'язані між собою безпосередньо, то сполука належить до *кластерів*. Кластерні сполуки утворюються переважно *d*-елементами, атоми яких містять велику кількість непарних електронів. Прикладом кластерної сполуки є $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$ (рис. 10.5).

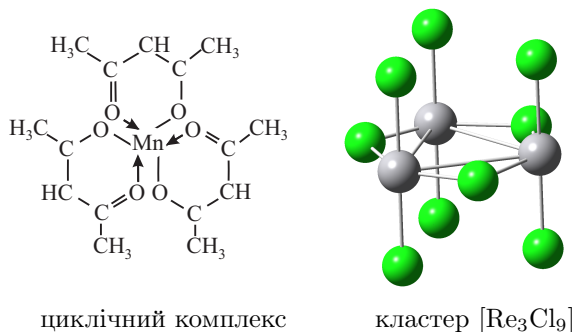


Рисунок 10.5 – Циклічний та кластерний комплекси

До циклічних комплексів відносять такі, що містять цикл з центральним атомом у своєму складі. Важливими циклічними комплексами є *хелати*, в яких цикл утворений центральним атомом і полідентатним лігандом.

10.5. Ізомерія комплексних сполук

У хімії комплексних сполук поширене явище ізомерії, при якому речовини одного складу мають різну молекулярну будову і різні властивості. Розрізняють декілька видів ізомерії.

1. Просторова (або геометрична) ізомерія, що спостерігається лише у тому випадку, коли комплексний іон містить неоднорідні ліганди, які можуть займати різні положення навколо комплексоутворювача. У цис-ізомерах однакові ліганди розміщуються один біля одного, а в транс-ізомерах – один напроти одного. Цис-транс-ізомерія характерна для октаедричних та квадратних комплексів.

Кількість ізомерів, що розрізняються розміщенням лігандів, залежить від будови комплексу і кількості неоднакових лігандів. Наприклад, існує два просторових ізомери $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (рис. 10.6) з різними властивостями: цис-ізомер утворює оранжеві кристали, достатньо розчинні у воді, а транс-ізомер – жовті малорозчинні кристали. Крім того вони відрізняються і способами добування і деякими іншими властивостями.

Одночасно слід розуміти, що цис-транс-ізомерія неможлива для тетраедричних структур, а також для сполук з координаційними числами 2 і 3, оскільки в таких випадках при будь-якому просторовому розміщенні двох однакових лігандів навколо комплексоутворювача вони завжди будуть займати сусідні положення.

2. Сольватна ізомерія зумовлюється неоднаковим розподілом молекул розчинника між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Якщо розчинником є вода, сольватну ізомерію називають гідратною. Оскільки ці комплекси відрізняються за структурою, їм притаманні різні властивості: розчинність, забарвлення кристалів тощо.

3. Іонізаційна ізомерія зумовлюється різним розподілом аніонів між внутрішньою та зовнішньою сферами. Так, комплексна сполука загального складу $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ має два іонізаційних ізомери:

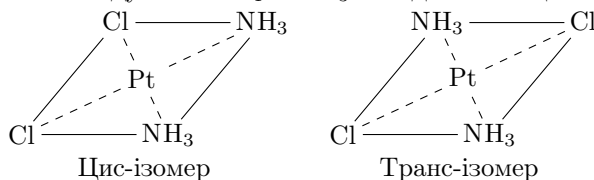


Рисунок 10.6 – Цис- і транс- ізомерія квадратних комплексів $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

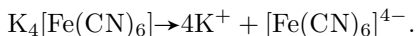
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ червоно-фіолетового кольору і $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ червоного кольору. Для обох сполук координаційні ємності лігандів Br^- і SO_4^{2-} однакові і дорівнюють 1. Обидва ізомери розрізняються за своїми властивостями.

4. Координаційна ізомерія, яка виявляється тільки у багатоядерних комплексах, коли різні комплексоутворювачі обмінюються своїми лігандами без зміни загального складу.

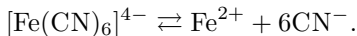
10.6. Дисоціація комплексних сполук

Якщо комплексна сполука належить до електролітів, вона здатна дисоціювати у розчині на йони. Проте процес дисоціації такої сполуки буде відрізнятися від дисоціації, наприклад, солі NaCl .

Первинна дисоціація комплексної сполуки відповідає процесу утворення у розчині комплексного йону, наприклад:



Вторинною дисоціацією комплексної сполуки називають процес розпаду на йони власне комплексу:



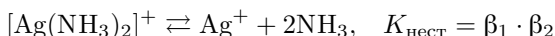
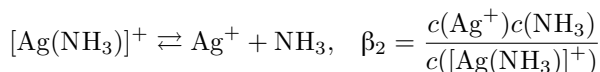
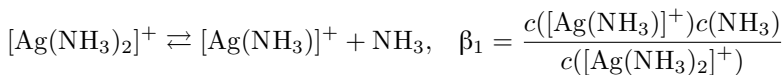
Первинна дисоціація відбувається зазвичай практично повністю, а вторинна має характер рівноваги. Будь-яку рівновагу можна описати відповідною константою, котра у випадку дисоціації йона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ має наступний вигляд:

$$K_{\text{нест}} = \frac{c(\text{Fe}^{2+})c^6(\text{CN}^-)}{c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})}.$$

Наведену константу називають константою нестійкості, тому що вона описує процес руйнування комплексу. Замість констант нестійкості IUPAC рекомендує використовувати зворотні константи, котрі називають константами стійкості: $K_{\text{ст}} = 1/K_{\text{нест}}$. Фізичний зміст констант дуже простий і відповідає змісту будь-якої константи рівноваги: це ступінь перетворення вихідних речовин у продукти реакції. Чим більше значення $K_{\text{ст}}$ (і менше $K_{\text{нест}}$), тим стійкішим є комплекс.

У реальності дисоціація комплексних сполук відбувається ступінчато, тобто ліганди з комплексу видаляються поступово. Тоді кожна стадія процесу описується власною константою рівноваги, яку називають ступінчатою константою нестійкості (або стійкості) і позначають β_i . Наприклад, дисоціацію комплексу $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ описують насту-

пним чином:



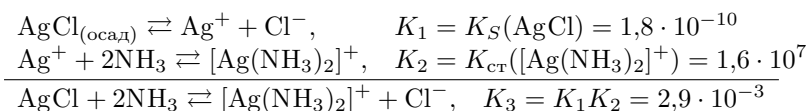
Широке використання ступінчаті константи знаходять у аналітичній хімії.

10.7. Руйнування комплексних сполук

Реакції іонного обміну у розчинах електролітів відбуваються у напрямку зв'язування іонів у стійкі асоціати. В якості подібних асоціатів виступають осади, гази і комплексні сполуки: спільним для всіх названих продуктів реакцій обміну є сильна міжіонна взаємодія, що перешкоджає дисоціації сполук. Важливим питанням є визначення напрямку перебігу реакції у випадку, коли в обох частинах рівняння присутні стійкі до електролітичної дисоціації частинки. Рівновага реакції



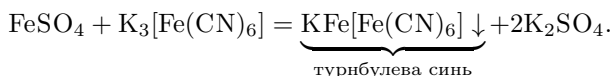
може бути зміщена або у бік утворення осаду AgCl і слабого електроліту NH_3 або у бік утворення комплексу $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Встановити напрямок перебігу реакції можна на підставі аналізу константи рівноваги. Константу рівноваги наведеної вище реакції можна знайти на підставі двох інших констант: добутку розчинності аргентум хлориду і константи стійкості комплексу $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Адже рівняння реакції розчинення AgCl у розчині амоніаку є сумою двох рівнянь реакцій з відомими константами рівноваги:



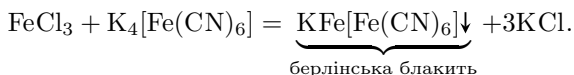
Одержане числове значення константи дозволяє стверджувати, що розчинення AgCl буде спостерігатися лише у присутності надлишку амоніаку (константа менша одиниці). Так, для одержання розчину з $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 0,1$ моль/л треба підвищити концентрацію амоніаку у розчині до 1,86 моль/л, тобто розчинення осаду відбувається у розчині амоніаку з масовою часткою приблизно 3,2%.

10.8. Комплексні сполуки в аналітичній хімії

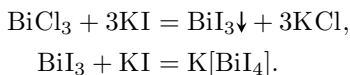
Якісною реакцією на йон Fe^{2+} є реакція з калій гексаціанофератом (III), котрий називають ще червоною кров'яною сіллю. Внаслідок взаємодії утворюється блакитний осад («турбулева синь»):



Схожа реакція відома для йона Fe^{3+} ; якісним реактивом у цьому випадку є калій гексаціаноферат (II) (жовта кров'яна сіль) і одержаний осад називають берлінською блакиттю:

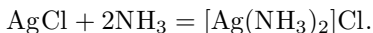


Йон Bi^{3+} утворює з калій йодидом чорний осад бісмут йодиду BiI_3 . Цей осад розчиняється у надлишку KI з утворенням темно-помаранчевого комплексу $[\text{BiI}_4]^-$:

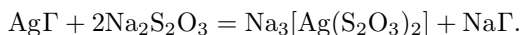


Певне значення для аналітичної хімії мають комплекси, в яких лігандом виступає аніон динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА, Трилон Б). Структурна формула цього аніону наведена на рис. 10.2. Майже всі багатозарядні катіони утворюють стійкі комплекси з цим лігандом. Поясненням такого явища є утворення комплексів хелатного типу (хелатний ефект).

Відомо, що всі галогеніди аргентуму малорозчинні, за винятком AgF . Це дозволяє використовувати Ag^+ як характерний реактив на йони Cl^- , Br^- , I^- . Проте, коли розчин містить ці йони одночасно розділити їх допомагає реакція $\text{Ag}\Gamma$ ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) з водним розчином амоніаку, адже розчиняється за таких умов буде лише хлорид:



Інші галогеніди аргентуму у водному розчині амоніаку не розчиняються. Переконалися у цьому можна шляхом порівняння констант стійкості амоніачних комплексів і добутоків розчинності галогенідів аргентуму. У той же час всі галогеніди аргентуму переводяться у розчинний стан дією розчину натрій тіосульфату, тому що тіосульфатні комплекси аргентуму набагато стійкіші за амоніачні:



10.9. Хімічний зв'язок у комплексах

Комплекси являють собою більш складні утворення, ніж частинки з їхнього складу. Який же зв'язок реалізується у комплексах? Зв'язок не може бути чисто електростатичним: комплекси доволі стійкі у розчинах з полярним розчинником. Крім того, до складу комплексу можуть входити нейтральні молекули в якості лігандів. До того ж добре відомо, що *d*-елементи утворюють більш стійкі комплекси, ніж *p*-елементи, отже має значення електронна будова як мінімум центрального атома. Основні ідеї існуючих кількох теорій опису хімічного зв'язку у комплексах (теорія кристалічного поля, теорія поля лігандів) розглянемо у скороченому вигляді.

Комплексоутворювач-катион є σ -акцептором. Тобто на вакантні орбіталі така частинка може приймати електронні пари з утворенням зв'язку за донорно-акцепторним механізмом. Зв'язок буде σ -типу і комплексоутворювач виконує у ньому роль акцептора. Наприклад, у йоні $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ комплексоутворювач Cu^{2+} ($3d^9 4s^0$) знаходиться у стані sp^3 -гібридизації. У такому ж стані гібридизації знаходиться Al^{3+} у складі $[\text{AlCl}_4]^-$ (рис. 10.7).

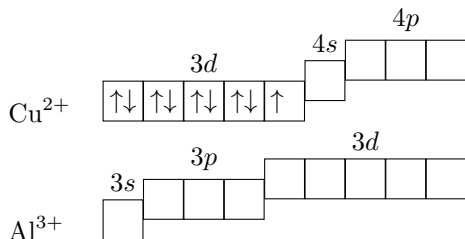


Рисунок 10.7 – Порівняння електронної будови комплексоутворювачів

Принципова відмінність у будові Cu^{2+} і Al^{3+} полягає у наявності електронів на *d*-підрівні йону купруму, тоді як *d*-підрівень йону алюмінію залишається вакантним. Через це Cu^{2+} може бути π -донором, тобто утворювати додаткові зв'язки із здатними на це лігандами, що суттєво підвищує стійкість відповідного комплексу.

Крім електронної будови центрального атома суттєве значення має геометрія комплексу. Найбільш поширеними є октаедричні та тетраедричні комплекси складу $[\text{AB}_6]^{n\pm}$ і $[\text{AB}_4]^{n\pm}$, відповідно. Розташування атомів у цих двох типах комплексів представлено на рис. 10.8. Розташування лігандів впливає на енергію електронів, що розташовані на *d*-підрівні: електрон на орбіталі, спрямованій у бік ліганда, має

більш високу енергію, ніж на орбіталі, яка спрямована повз ліганд. Причиною такого явища є взаємне відштовхування електронів центрального атома та лігандів. Отже, електронна густина на орбіталях d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$ концентрується уздовж координатних осей, тоді як густина на орбіталях d_{xy} , d_{yz} , та d_{xz} підвищена проміж відповідних осей.

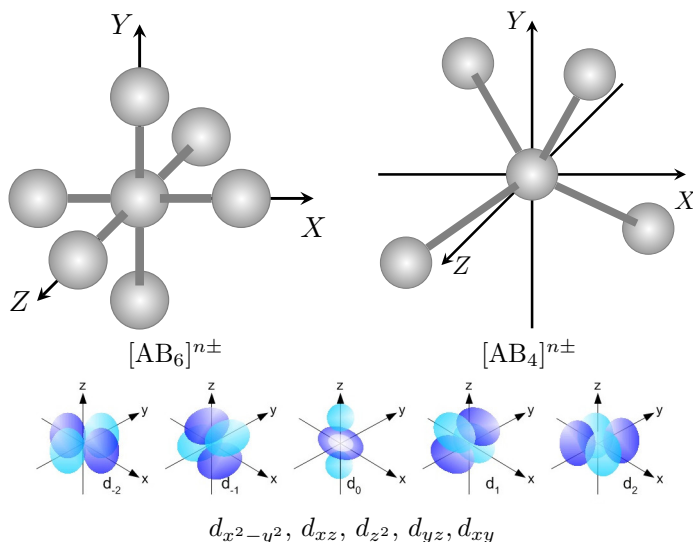
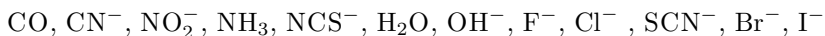


Рисунок 10.8 – Розташування атомів у комплексах різної будови у порівнянні з орієнтацією у просторі d -орбіталей (зображення орбіталей взяті на Вікіпедії)

У ізольованому атомі 5 АО d -підрівня мають однакову енергію (орбіталі є виродженими), а у комплексах – різну! Схематично зміна енергії АО у комплексах різної будови показана на рис. 10.9.

Величина розщеплення d -підрівня (Δ_T , Δ_O) визначається природою лігандів. За ефективністю розщеплення ліганди можна розташувати у так званий спектрохімічний ряд. Чим лівіше в ньому знаходиться ліганд – тим більше розщеплення він викликає:



Порядок заповнення d -підрівня комплексоутворювача електронами визначається співвідношенням енергії розщеплення Δ та енергії переорієнтації спінів електронів. Якщо величина Δ досить значна, після заповнення електронами трьох d -орбіталей з нижчою енергією

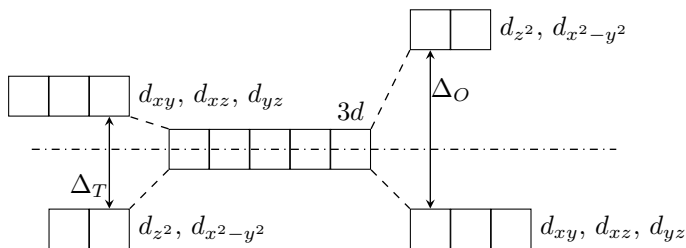


Рисунок 10.9 – Розщеплення d -підрівня у комплексах різної будови, порівняно з ізольованим атомом

(у октаедричному полі) наступний електрон займає не одну з двох вільних d -орбіталей, а утворює електронну пару на одній з зайнятих орбіталей. Комплекс, утворений з таким типом розподілу електронів, відноситься до низькоспінових, у іншому випадку він належить до високоспінових комплексів. Приклад розташування електронів на d -підрівні при його сильному розщепленні наведено на рис. 10.10.

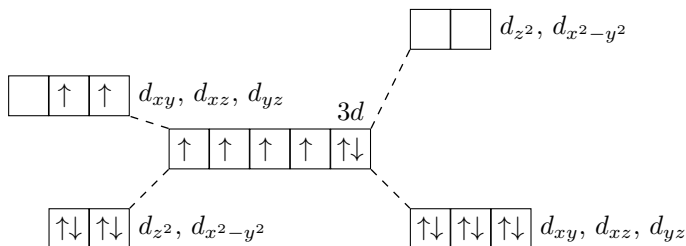
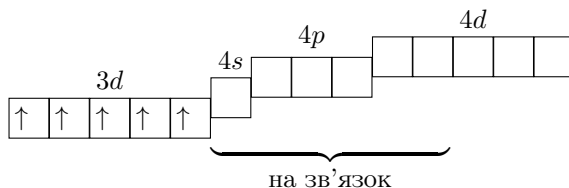


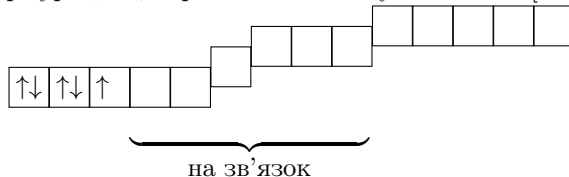
Рисунок 10.10 – Заповнення d -підрівня електронами при його сильному розщепленні для комплексів різної геометрії

У елементів 4-го періоду зміна порядку заповнення d -підрівня спостерігається для лігандів, лівіших за NH_3 , а для важких d -елементів – майже для всіх лігандів. Розщеплення d -підрівня може мати наслідком зміну кількості непарних електронів комплексоутворювача. А наявність непарних електронів пов'язана з забарвленням сполук та їхніми магнітними властивостями.

Щоб продемонструвати вищевикладені ідеї порівняємо властивості комплексів $[\text{FeF}_6]^{3-}$ і $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Центральним атомом у обох комплексах виступає Fe^{3+} з конфігурацією $3d^5 4s^0$. З огляду на природу лігандів комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ буде високоспіновим (розщеплення незначне), а $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – низькоспіновим (значне розщеплення), як це показано на рис. 10.11.



Конфігурація центрального атома у комплексі $[\text{FeF}_6]^{3-}$



Конфігурація центрального атома у комплексі $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Рисунок 10.11 – Електронна будова Fe^{3+} у складі комплексів $[\text{FeF}_6]^{3-}$ і $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Важливо зазначити, що для утворення зв'язку іон Fe^{3+} використовує різні орбіталі. У комплексі $[\text{FeF}_6]^{3-}$ окрім $4s$ і $4p$ орбіталей задіяні ще дві d -орбіталі зовнішнього рівня, тоді як у $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ замість них використовуються внутрішні $3d$ -орбіталі. Отже, стійкість комплексів буде різною ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ стійкіший), а також різним буде і тим гібридизації АО, незважаючи на однакову геометричну форму комплексів. У складі $[\text{FeF}_6]^{3-}$ типом гібридизації АО феруму є sp^3d^2 , а у складі $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – d^2sp^3 .

Уявлення про будову комплексних сполук широко використовують у неорганічній хімії. Наведемо декілька корисних ідей.

- **Комплексоутворення стабілізує нестійкі ступені окиснення.** Прості похідні Mn (+3) дуже легко диспропорціонують у розчинах, тоді як комплексні сполуки типу $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ цілком стійкі. Аналогічно технецій та реній у ступені окиснення +4 утворюють стійкі галогенідні комплекси ($[\text{ReF}_6]^{2-}$). У цьому ж ступені окиснення манган утворює дуже нестійкий хлорид складу MnCl_4 , проте відома набагато стійкіша комплексна сполука $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$.

- **Комплексні кислоти чи основи є більш сильними електролітами, ніж відповідні прості сполуки.** $\text{Cu}(\text{OH})_2$ у воді не розчиняється і утворюється у вигляді осаду при додаванні незначних кількостей луку до розчину солі Cu^{2+} , наприклад CuSO_4 . У той же час сполука $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ у осад не випадає і руйнується при дода-

ванні лише значних кількостей лугу. Кислота H_2SiO_3 є дуже слабкою й у воді не розчиняється, а сполука $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ у воді розчиняється добре і поводить себе у розчині як сильна кислота.

Приклад. Яка з наведених комплексних сполук має найнижчу електричну провідність у розчині?

1. $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$
2. $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$
3. $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$
4. $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$

Найнижчу провідність має сполука, при дисоціації якої утворюється найменша кількість іонів. Для визначення кількості йонів у кожному випадку слід записати координаційну формулу, а також рівняння первинної дисоціації. Адже первинна дисоціація, на відміну від вторинної, відбувається повністю. КЧ Co^{3+} становить 6 (подвоєний заряд!), тому внутрішня сфера буде містити 6 монодентатних лігандів. Відповідно маємо такий результат:

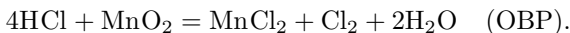
1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ – неелектрліт;
2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+ + \text{Cl}^-$;
3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + 2\text{Cl}^-$;
4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 3\text{Cl}^-$.

Найнижчою електричною провідністю характеризується розчин неелектрліту $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.

11. Окисно-відновні реакції

11.1. Вступ

Усі реакції у неорганічній хімії можна розділити на два типи за формальною ознакою – зміною так званого ступеня окиснення у них. До першої групи відносять реакції, в яких ступінь окиснення не змінюється, а другу групу складають реакції зі зміною ступеня окиснення – власне окисно-відновні реакції (ОВР). Прикладом реакцій без зміни ступеня окиснення є реакція йонного обміну:



Ступенем окиснення (СО) називають уявний заряд атома елемента у сполуці, визначений у припущенні йонної будови сполуки. Поняття про ступінь окиснення є формальним (на відміну від валентності) і не пов'язане з будовою речовини. Така особливість дозволяє, з одного боку, легко визначати та користуватись ступенем окиснення, а з іншого боку позбавляє саме це поняття фізичного змісту.

Існують певні *правила визначення ступеня окиснення*.

1. Сума СО всіх атомів у частинці дорівнює її заряду. Наприклад, для нейтральної молекули CO_2 сума ступенів окиснення атомів дорівнює 0, а для іону CO_3^{2-} вона складає -2 .

2. Деякі елементи у сполуках проявляють єдиний ступінь окиснення (табл. 11.1).

Таблиця 11.1 – Елементи з єдиним ступенем окиснення у сполуках

№	Елементи	Ступінь окиснення
1	Li, Na, K, Rb, Cs	+1
2	Ba, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd	+2
3	F	-1

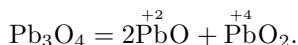
3. У сполуках з металами гідроген виявляє СО -1 , а у сполуках з неметалами $+1$. Наприклад: LiH^{-1} , PH_3^{+1} .

4. У бінарних сполуках з менш електронегативними елементами Cl, Br і I (галогени) виявляють СО -1 .

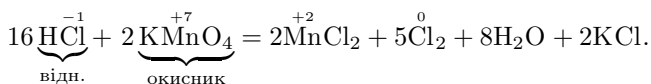
5. Окисген у більшості сполук виявляє СО -2 ; винятки виявляються за допомогою вищенаведених правил (OF_2^{+2} , $\text{H}_2\text{O}_2^{+1}$, K O^{-1} , $\text{O}_3^{+1-1/3}$).

Використання правил визначення ступеня окиснення потребує акуратності; рекомендується використовувати їх у порядку переліку. Саме таким чином вдається встановити винятки з пункту про ступені окиснення кисню: комбінація правил 1 і 3 дає змогу визначити ступінь окиснення кисню у пероксиді. Правила 2, 5 і 1 дозволяють розставити ступені окиснення у сполуці $\overset{+1}{\text{K}}_2\overset{+6}{\text{Cr}}_2\overset{-2}{\text{O}}_7$. Сполука ж $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ створює труднощі внаслідок наявності двох елементів, що не згадуються у правилах. Розв'язати проблему можна через використання інформації про зв'язок між основними класами неорганічних сполук: сіль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ є похідним кислоти H_2SO_4 . Ступені окиснення у кислоті визначаються легко $\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_4$, а далі можна стверджувати, що ступені окиснення елементів у залишку SO_4^{2-} не змінюються при переході від кислоти до солі. Далі визначають ступінь окиснення металу у солі $\overset{+3}{\text{Fe}}_2(\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_4)_3$.

Іноді на практиці зустрічаються ще більш складні випадки, в яких доводиться використовувати інформацію про будову речовини. Сполука N_2O більш коректно описується розподілом зарядів $\overset{-3}{\text{N}}\overset{+5}{\text{N}}\overset{-2}{\text{O}}$ у той час як формально цю сполуку вважають оксидом нітрогену зі ступенем окиснення +1: $\overset{+1}{\text{N}}_2\overset{-2}{\text{O}}$. Іншим прикладом можуть бути змішані оксиди: сполука Pb_3O_4 не є оксидом свинцю з екзотичним ступенем окиснення +8/3, а представляє собою суміш оксидів свинцю (+2) і свинцю (+4):



Зміна ступенів окиснення супроводжується переходом електронів. Процес віддачі електронів називають **окисненням**, а процес їх приєднання – **відновленням**. Частинку, що бере участь у віддачі електронів, називають **відновником**. **Окисником** називають частинку, що електрони приєднує. Наступна фраза поєднує наведені визначення: **окисник – відновлюється, а відновник – окиснюється**.



Наочно сформульовані визначення демонструє рис. 11.1. Віддача частинкою A_1 електрону (або декількох) частинці B_1 і перетворення її при цьому у частинку A_2 відповідає процесу окиснення. Перетворення B_1 у B_2 супроводжується приєднанням електрону і є процесом

відновлення. У даній реакції частинка A_1 виконує роль відновника, а частинка B_1 – окисника. Спільним у частинок A_1 і A_2 є певний атом, який і віддає електрони та збільшує при цьому власний ступінь окиснення. Частинки B_1 і B_2 також мають спільний атом, котрий електрони приєднує та знижує власний ступінь окиснення.

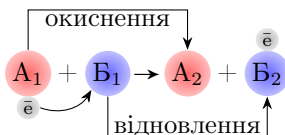
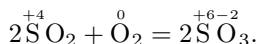


Рисунок 11.1 – Загальна схема окисно-відновної реакції

Під словом «окисник» залежно від контексту розуміють різні речі. Це може бути окремий елемент, що змінює ступінь окиснення: $Mn (+7)$. Також це може бути частинка у розчині, яка бере участь у ОВР (MnO_4^-). І це може бути вся сполука з атомом-окисником ($KMnO_4$). Як правило, з контексту стає зрозумілим яку саме частинку мають на увазі. Сказане повністю відноситься і до терміну «відновник».

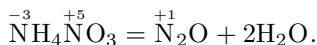
Розрізняють три типи ОВР. До першої групи належать реакції, де окисник і відновник знаходяться у різних частинках. Такі реакції називають **міжмолекулярними**:



Якщо окисником і відновником у реакції є атоми одного елемента у однаковому (проміжному для цього елемента) ступені окиснення, то мова йде про реакцію **диспропорціонування**:



У реакціях **конпропорціонування** окисником і відновником є один елемент у різних ступенях окиснення, проте продуктом і відновлення, і окиснення є одна сполука:



11.2. Найважливіші окисники та відновники

Серед різноманіття речовин можна виділити деякі сполуки, котрі часто використовують в якості окисників чи відновників. Відповідно до простого правила частинка буде виявляти властивості лише окисника у тому випадку, коли її центральний атом знаходиться у вищому ступені окиснення. Навпаки, частинка виявляє лише відновні властивості, якщо її центральний атом знаходиться у нижчому ступені окиснення.

Правила ж визначення вищого і нижчого ступенів окиснення доволі прості.

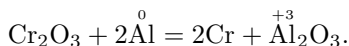
Вищий ступінь окиснення збігається, як правило, з кількістю валентних електронів. Нижчий ступінь окиснення можна визначити як кількість валентних електронів мінус вісім для неметалів (виняток: -3 для бора) і 0 для металів. Приклади використання цих правил, а також найважливіші винятки з них наведено у табл. 11.2.

Таблиця 11.2 – Вищі та нижчі ступені окиснення елементів

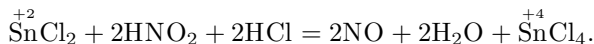
Вищий ступінь окиснення			Нижчий ступінь окиснення		
Атом	Конфігурація	СО	Атом	Конфігурація	СО
	Правило			Правило	
S	$3s^2 3p^4$	+6	Co	$3d^7 4s^2$	0
P	$3s^2 3p^3$	+5	F	$2s^2 2p^5$	-1
Mn	$3d^5 4s^2$	+7	P	$3s^2 3p^3$	-3
	Виняток			Виняток	
F	$2s^2 2p^5$	0	V	$2s^2 2p^1$	-3
O	$2s^2 3p^4$	+2	He	$1s^2$	0
Fe	$3d^6 4s^2$	+6	Kr	$4s^2 4p^6$	0

Нижче перелічені деякі типи відновників, які використовують у лабораторії та на виробництві.

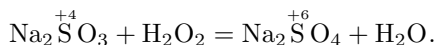
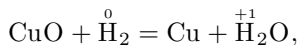
- Активні метали (Al, Mg, Ca, Na, Zn):



- Сполуки деяких металів у низьких ступенях окиснення (FeSO_4 , SnCl_2 , CrSO_4):

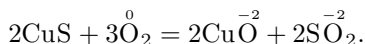


- Ряд неметалів (H_2 , C) та їх сполук (CO):

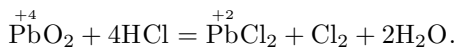


Далі можна вказати деякі найвживаніші типи окисників.

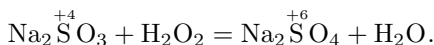
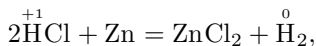
- Неметали (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , S) та їх похідні (O_3 , SOCl_2):



• Похідні металів у вищих ступенях окиснення (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 , $\text{Ni}(\text{OH})_3$):



• Кислоти – неокиснюючі за рахунок H^+ , а окиснюючі – за рахунок кислотного залишку:



11.3. Написання рівнянь ОВР

Визначення коефіцієнтів у рівнянні ОВР може бути доволі складним завданням. У той же час подібні реакції зустрічаються у різних темах загальної і, особливо, неорганічної хімії. В основі методів розстановки коефіцієнтів у рівнянні ОВР лежить проста ідея: кількість відданих відновником електронів повинно дорівнювати їх кількості прийнятих окисником. На практиці використовують два методи, кожен з яких має переваги і обмеження.

• **Метод електронного балансу** придатний для реакцій з усіма відомими учасниками (вихідними речовинами і продуктами). Цей метод простий у використанні, не потребує глибокого розуміння процесів, що відбуваються, проте придатний лише у випадку, коли схема реакції точно відома. Остання умова реалізується далеко не завжди, а лише для добре відомих реакцій.

• **Метод електронно-йонного балансу** або напівреакцій використовують для більшості реакцій у розчинах, хоча з певними модифікаціями його можна використати для реакцій у розплаві або газофазних реакцій.

Таким чином, перевагою першого методу є простота, а другого – ефективність. Розглянемо алгоритми використання обох методів.

Метод електронного балансу

Алгоритм метода електронного балансу у більшості випадків складається з чотирьох пунктів.

1. Знайти елементи, що змінюють ступінь окиснення.
2. Записати схеми процесів окиснення і відновлення.
3. За допомогою додаткових множників встановити електронний баланс: кількість електронів у реакціях окиснення і відновлення повин-

но збігатися. Одержані множники є коефіцієнтами перед сполуками, що містять відповідні атоми, у рівнянні ОВР.

4. Балансують кількість атомів елементів, котрі не змінюють ступені окиснення у даній ОВР у такому порядку:

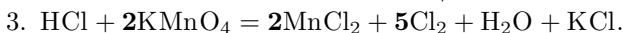
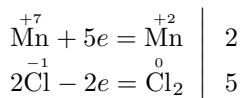
- атоми металів;
- іони кислотних залишків;
- іони гідрогену.

Перевірка правильності розстановки коефіцієнтів здійснюється за кількістю атомів кисню в обох частинах рівняння.

У якості прикладу розглянемо реакцію взаємодії KMnO_4 і HCl :



2. Схема процесів окиснення та відновлення:



4. Розстановка інших коефіцієнтів відбувається наступним чином:

- у правій частині перед калієм – 2;
- зліва перед Cl^- (у складі HCl) – 16;
- перед молекулами води справа – 8, з огляду на те, що атомів гідрогену повинно бути 16.

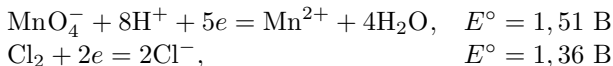
Підсумковий результат виглядає наступним чином:



Метод електронно-йонного балансу

Цей метод ґрунтується на знанні схем окиснення (відновлення) даної частинки у заданих умовах. В якості прикладу розглянемо послідовність розстановки коефіцієнтів у наведеному вище рівнянні реакції.

1. На підставі довідникових даних підбирають напівреакцію для окисника і відновника. У даному випадку маємо наступні схеми перетворень: $\text{MnO}_4^- + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ і $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$. У довіднику всі реакції записують як реакції відновлення, тому знаходимо таку відповідність:



Порівняння так званих стандартних потенціалів дозволяє визначити яка сполука буде більш сильним окисником. **Чим більше E° , тим**

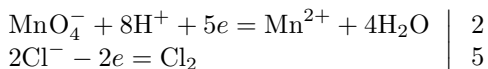
сильнішим є окисник. У даному випадку перманганат-іон буде окиснювати йон Cl^- . Крім того, напівреакція з більшим потенціалом буде відбуватися як реакція відновлення, тоді як друга реакція відбуватиметься у зворотному напрямку, тобто як реакція окиснення. Більше того, існує однозначний зв'язок між E напівреакцій та зміною енергії Гіббса, яка є термодинамічною функцією, що пов'язана з можливістю довільного перебігу реакції:

$$\Delta G = -nF\Delta E,$$

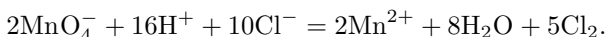
де n – загальна кількість електронів, що беруть участь у ОВР, $F = 96485$ Кл/моль – стала Фарадея, $\Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{відн}}$.

Більш детально електродний потенціал і його використання розглядатимуться у наступній темі.

2. Встановлюємо електронний баланс для напівреакцій: кількість відданих електронів балансуємо з кількістю прийнятих електронів аналогічно методу електронного балансу:



3. Складаємо напівреакції:



4. Методом підбору знаходять невідомі коефіцієнти у молекулярному рівнянні за схемою, аналогічною методу електронного балансу.



У загальному випадку алгоритм методу напівреакцій ускладнюється з огляду на те, що всі продукти реакції невідомі заздалегідь. Але навіть у таких умовах метод напівреакцій можна з успіхом використовувати. За умови наявності лише лівої частини схеми ОВР замість використання готових схем окиснення і відновлення можна зробити наступні кроки:

- знайти окисник і відновник;
- записати схеми їх перетворення їх у продукти;
- скласти напівреакції перетворень;
- врахувати баланс за електронами;
- скласти молекулярне рівняння реакції.

Пошук окисника і відновника спирається на аналіз ступенів окиснення атомів у сполуках, а також на відомості з галузі неорганічної

хімії. Наприклад, перманганат-іон може відновлюватися за різними схемами, залежно від рН середовища (табл. 11.3).

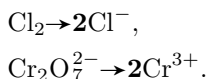
Таблиця 11.3 – Схеми відновлення MnO_4^- у різних середовищах

Схема відновлення	Середовище
$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	pH < 7, кисле середовище
$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$	pH = 7, нейтральне середовище
$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	pH > 7, лужне середовище

Складання напівреакцій за відомими схемами перетворень потребує встановлення балансу за

- атомам елемента-окисника (відновника);
- атомам інших елементів (у першу чергу – кисню);
- електронам.

Кількість атомів елемента, що змінює ступінь окиснення, балансується множниками:



Вміст кисню змінюється за допомогою частинок H^+ , OH^- або H_2O , залежно від рН середовища. Зменшення кількості атомів кисню (видалення O^{2-}) у частинці потребує використання іонів H^+ у кислому середовищі або молекул H_2O у середовищі нейтральному (табл. 11.4).

Таблиця 11.4 – Схема зменшення кількості атомів O у частинці

Кисле середовище	Нейтральне середовище
$\text{O}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$ $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$

Збільшення кількості атомів кисню (приєднання O^{2-}) у частинці потребує використання молекул H_2O у нейтральному середовищі або іонів OH^- у лужному середовищі (табл. 11.5).

Таблиця 11.5 – Схема збільшення кількості атомів О у частинці

Нейтральне середовище	Лужне середовище
$\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$ $\text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_4^- + 2\text{H}^+$	$2\text{OH}^- = \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}_3^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{IO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$

Поєднання табл. 11.4 і табл. 11.5 можна навести загальною схемою на рис. 11.2. На цій схемі важливо побачити, що у кислому середовищі (ліва частина рисунку) присутні іони H^+ у лівій або правій частині рівняння, проте іони OH^- не можуть тут з'явитися. Навпаки, у лужному середовищі можна побачити лише гідроксид-іони, а іони H^+ за жодних обставин там з'явитися не можуть.

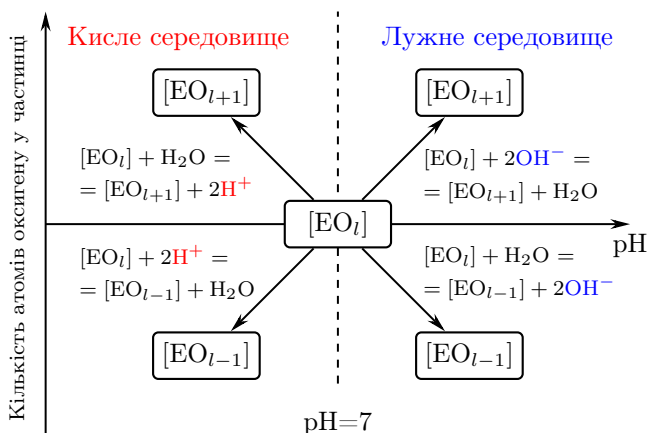
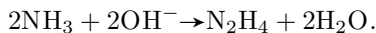


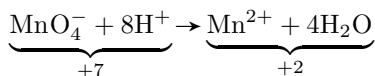
Рисунок 11.2 – Схема зміни кількості атомів оксигену у частинці при різних значеннях pH середовища

Подібну за змістом схему використовують і для інших атомів, наприклад:

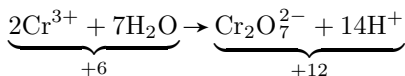


Баланс за електронами встановлюється на підставі підрахунку сумарного заряду частинок у лівій і правій частинах рівняння. Після

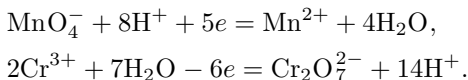
визначення сумарного заряду в обох частинах схеми



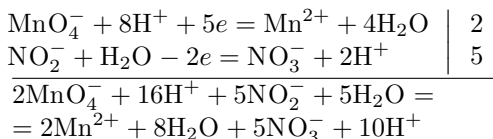
можна встановити, що вказане перетворення потребує приєднання 5 електронів до вихідних речовин. А у схемі



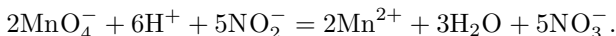
потрібно відняти у лівій частині рівняння 6 електронів. Отже, дві наведені схеми у вигляді напівреакцій можна записати так:



Врахування балансу за електронами у рівнянні ОВР зводиться до складання двох напівреакцій – окиснення і відновлення – таким чином, щоб сумарна кількість електронів залишилася нульовою. Наприклад:



Однакові частинки у лівій і правій частинах рівняння (іони H^+ і молекули H_2O) скорочують і у підсумку одержують іонно-молекулярну форму ОВР:



Цей запис відбиває сутність реакції, що відбувається: іони MnO_4^- окиснюються у кислому середовищі нітрат (+3)-іони до нітрат (+5). При цьому перманганат-іони відновлюються до Mn^{2+} . При переході до молекулярної форми катіони й аніони зв'язуються у нейтральні частинки, виходячи з відомого складу вихідного розчину. При цьому у молекулярному рівнянні можуть з'явитися додаткові частинки, котрі формально не беруть участь у ОВР:

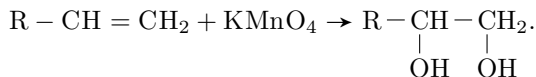


Поява таких частинок (у рівнянні вище це K_2SO_4) пов'язане зі збереженням матеріального балансу.

На відміну від методу електронного балансу, метод напівреакцій не спирається на використання ступенів окиснення у явному вигляді. Для визначення кількості відданих або прийнятих електронів

достатньо знати сумарний заряд частинок. Ця особливість спрощує використання методу електронно-іонного балансу для ОВР за участі органічних сполук.

Розглянемо реакцію взаємодії водного розчину KMnO_4 з алкеном $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Як відомо з курсу органічної хімії, реакція відбувається за схемою



Запис рівняння ОВР за наведеною схемою не буде складним при використанні методу напівреакцій. Реалізація алгоритму запису рівняння є такою.

1. Окисником у реакції є KMnO_4 , який перетворюється за $\text{pH} = 7$ (нейтральне середовище) у MnO_2 . Алкен $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ окиснюється до діолу складу $\text{RC}_2\text{H}_5\text{O}_2$.

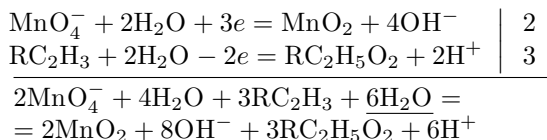
2. Напівреакцію відновлення складають у три етапи:

- $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$;
- $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$;
- $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$.

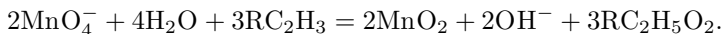
Так само у три етапи складають напівреакцію окиснення:

- $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{RC}_2\text{H}_5\text{O}_2$;
- $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RC}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 2\text{H}^+$;
- $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2e = \text{RC}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 2\text{H}^+$.

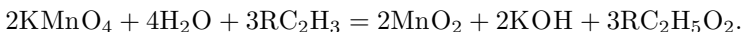
3. Баланс між напівреакціями встановлюють так:



Після скорочення іонно-молекулярне рівняння має вигляд:



4. Молекулярне рівняння реакції буде таким:



12. Електрохімічні процеси

12.1. Вступ

Електрохімічний процес – явище, яке відбувається за участі заряджених частинок на межі поділу фаз між електронним та іонним провідниками (провідниками I та II роду). До електрохімічних відносять процеси із взаємним переходом хімічної й електричної форм енергії. Головною відмінністю від розглянутих раніше окисно-відновних реакцій є можливість одержання корисної роботи від переходу електронів. Перетворення хімічної енергії у електричну спостерігається у *гальванічних елементах* (ГЕ), а перетворення електричної енергії у хімічну відбувається в *електролізерах*. В обох випадках процеси відбуваються в електрохімічній системі (рис. 12.1).

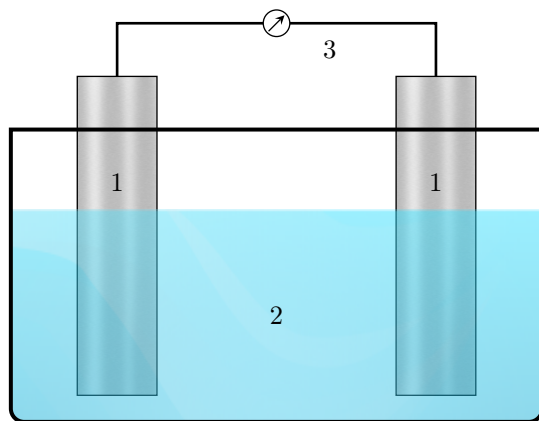


Рисунок 12.1 – Загальна схема електрохімічної системи: 1 – електроди; 2 – розчин (розплав) електроліту; 3 – зовнішній ланцюг

Розчин (розплав) електроліту характеризується йонною провідністю і належить до провідників другого роду. З підвищенням температури провідність такого провідника збільшується, адже збільшується рухливість носіїв заряду у ньому. Зовнішній ланцюг складається з провідника першого роду (метала), де носіями заряду виступають дуже рухливі електрони. З підвищенням температури провідник першого роду зменшує провідність: електрони зустрічають більше перешкод на своєму русі через те, що атоми металу інтенсивніше коливаються. Межею розподілу між провідниками першого і другого роду виступа-

ють електроди. Саме тут спостерігаються процеси, які відносять до електрохімічних.

12.2. Процеси на електроді

Для подальшого розгляду принципове значення мають рівноваги, котрі встановлюються на окремому електроді. В якості прикладу розглянемо рівновагу у розчині CuSO_4 , куди занурена пластина з металічної міді (рис. 12.2).

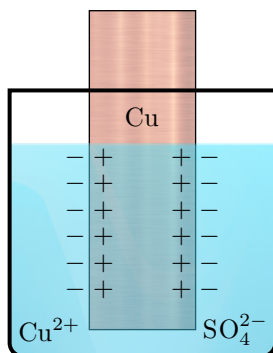


Рисунок 12.2 – Рівновага на мідному електроді

У мідній пластині між атомами купруму реалізується металічний зв'язок, при цьому у вузлах кристалічної решітки знаходяться катіони метала, а електрони вільно рухаються уздовж усієї пластинки. При контакті з розчином, що містить іони Cu^{2+} , частина електронів з метала може приєднуватися цими йонами з перебігом процесу $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$. Утворені атоми міді осідають на поверхні метала, котра при цьому набуває позитивного заряду. У розчині також порушується баланс заряду: видалені з розчину іони купруму більше не компенсують заряд усіх сульфат-іонів, тому розчин заряджається негативно. На межі розчин/метал (тобто на поверхні електроду) з'являється так званий подвійний електричний шар і, внаслідок цього, стрибок потенціалу. В якийсь момент часу встановлюється рівновага, адже подальшому переходу йонів Cu^{2+} у метал перешкоджає електростатичне відштовхування. Якщо ж у розчині йонів Cu^{2+} дуже мало, можливим стає зворотний процес. А саме: атоми міді залишають свої електрони у кристалі метала і переходять у розчин як іони Cu^{2+} . При цьому метал заряджається негативно, а розчин – позитивно.

Рівновага на електроді характеризується електродним потенціалом E : фактично це – константа рівноваги особливого виду. Виміряти абсолютне значення потенціалу неможливо, проте можна обрати в якості еталону один з електродів і приписати йому певний потенціал. Було прийнято, що **стандартний електродний потенціал системи $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$ дорівнює нулю**.

Під стандартним потенціалом E° системи $\text{M}^{n+} + ne = \text{M}$ розуміють потенціал, виміряний відносно стандартного водневого електроду при $T = 298 \text{ K}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$ і $c(\text{M}^{n+}) = 1 \text{ моль/л}$. Розташовані у ряд за збільшенням їх стандартних потенціалів метали утворюють **ряд стандартних електродних потенціалів**. Чим меншим є стандартний потенціал металу, тим вища його активність у водному розчині! Метали з позитивним стандартним потенціалом називають *благородними*.

Вимірять електродний потенціал можливо у загальному випадку не лише для системи $\text{M}^{n+} + ne = \text{M}$, але й для будь-якої системи, в якій спостерігається перехід електронів. Стандартний потенціал буде визначатися так само, як і для металічного електрода; важливою вимогою є рівність концентрацій усіх учасників реакції 1 моль/л. При цьому чим нижчим є потенціал пари частинок А/В, що описує рівновагу



тим більш сильні відновні властивості виявляє частинка В і менш сильні окисні властивості виявляє частинка А.

Для визначення потенціалу електрода в умовах, що відрізняються від стандартних, використовують **рівняння Нерста**:

$$E(\text{M}^{n+}/\text{M}) = E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M}) + \frac{RT}{nF} \ln c(\text{M}^{n+}),$$

де n – число електронів в електродному процесі, $F = 96500 \text{ Кл/моль}$ – стала Фарадея.

Якщо температура залишається незмінною (298 К), то рівняння Нерста можна використовувати у такій формі:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg c(\text{M}^{n+}).$$

У загальному випадку під знаком логарифму у рівнянні Нерста стоїть дріб. Чисельник цієї дробі містить добуток концентрацій вихідних речовин рівняння процесу відновлення у ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів. Знаменник містить такий самий добуток,

але для продуктів вказаної реакції. Тобто вираз нагадує константу рівноваги. Наприклад, для процесу



використання формули Нернста виглядає так:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})}, \quad E^\circ = 1,51 \text{ В.}$$

Тепер стає зрозумілим вплив рН на окисну активність оксоаніонів: з підвищенням рН потенціал подібної системи доволі швидко зменшується через те, що концентрація іонів H^+ входить у рівняння у високому ступені (2 і вище).

12.3. Гальванічний елемент

Після розгляду окремого електроду розглянемо ГЕ, який складається з двох електродів (рис. 12.3).

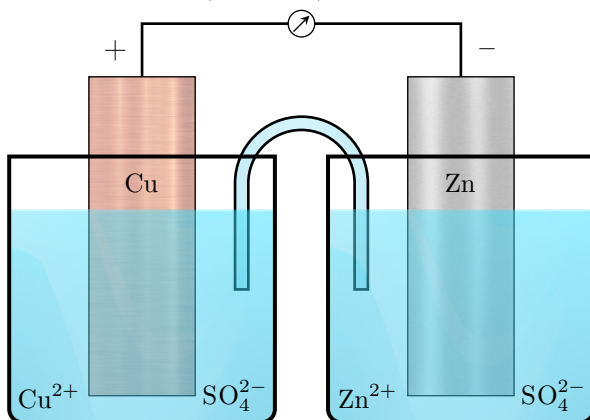
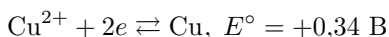
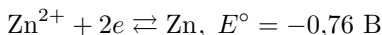


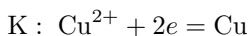
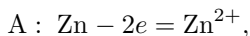
Рисунок 12.3 – Схема гальванічного елемента Даниеля-Якобі

Два електроди у гальванічному елементі поєднані між собою через зовнішній ланцюг (з доданням до неї гальванометром для контролю наявності струму), а також сольовим містком, котрий дозволяє рухатися йонам, що переносять заряд у провіднику другого роду.

При розімкненому зовнішньому ланцюзі на кожному з електродів встановлюється рівновага з відповідним потенціалом:



При замиканні зовнішнього ланцюга електрони починають рухатися від електрода з меншим потенціалом до електрода з більшим потенціалом і це призводить до зміщення наведених рівноваг: першого – у бік Zn^{2+} (ліворуч), другого – у бік Cu (праворуч). Електрод з більшим потенціалом називають **катодом**; електрод з меншим потенціалом називають **анодом**. При цьому катод виступає позитивно зарядженим електродом, а анод – негативно зарядженим. Важливо пам'ятати, що на катоді відбувається реакція відновлення, на аноді – окиснення. Таким чином у даному ГЕ відбуваються наступні реакції:



Сумарна реакція записується як $Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$ або у молекулярній формі $Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$. У зовнішньому ланцюгу ГЕ електрони переміщуються від аноду до катоду, а у внутрішньому ланцюгу йони Zn^{2+} і Cu^{2+} переміщуються до аноду, тоді як сульфат-іони – до катоду.

Схематично ГЕ можна представити так: $Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$. Зліва у схемі розташований анод, а праворуч – катод. Спочатку вказують матеріал аноду (Zn), потім – йони, що беруть участь в електродному процесі (Zn^{2+}). Іноді тут вказують весь електроліт ($ZnSO_4$). Вертикальна риска вказує на поверхню електрода, а подвійна вертикальна риска – на розділ катодного й анодного просторів. Катод у схемі описують у зворотному порядку: спочатку – йони (Cu^{2+}), потім – матеріал (Cu).

Найважливішою характеристикою ГЕ є його електрична рушійна сила (ЕРС). Під ЕРС розуміють роботу по переміщенню одиничного заряду уздовж усього контуру ГЕ. Розраховується ЕРС (ϵ або ΔE) як різниця потенціалів катоду й аноду, причому ця різниця завжди буде більше нуля:

$$\epsilon \equiv \Delta E = E_k - E_a.$$

Існує зв'язок між ЕРС і максимальною корисною роботою процесу (хімічної реакції):

$$\Delta G = -nF\epsilon.$$

ЕРС зазвичай відноситься до стану рівноваги і тому вимірюється у ГЕ, через який не перебігає електричний струм. Зміну ЕРС при перебігу реакції у ГЕ (при проходженні постійного струму через систему) називають **поляризацією**. Розрізняють катодну й анодну

поляризацію, кожна з яких має ряд причин, котрі у сукупності можуть приводити як до збільшення, так і до зменшення ЕРС. Наприклад, у відповідності до рівняння Нернста перебіг реакції зменшує E_k і збільшує E_a . Великі значення поляризації спостерігаються для процесів за участю газів (H_2 , O_2 , Cl_2).

12.4. Електроліз: загальні закономірності

Електроліз – сукупність процесів, що відбуваються у системі при проходженні через неї постійного електричного струму від зовнішнього джерела. При цьому електрична енергія перетворюється у хімічну і відбувається такий процес у електролізерах. Відмітимо одразу, що в електролізері катод заряджений негативно, анод – позитивно.

Розглянемо електроліз розчину $CuCl_2$ (рис. 12.4). У такому розчині присутні іони Cu^{2+} і Cl^- , котрі при накладанні електричного поля починають спрямовано рухатися до одного з електродів. До негативно зарядженого катода рухаються катіони Cu^{2+} , а до негативно зарядженого аноду – аніони Cl^- . При досягненні поверхні електроду йони вступають у відповідну реакцію: на аноді – окиснення, на катоді – відновлення:

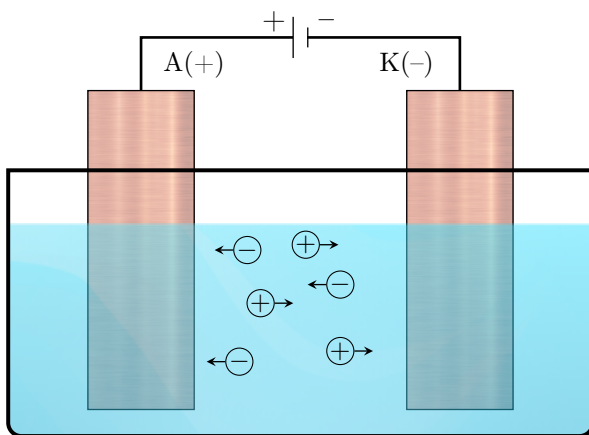
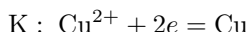
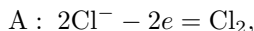
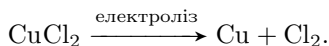


Рисунок 12.4 – Схема електролізу розчину $CuCl_2$

Сумарна реакція виглядає так:



Довільно така реакція відбуватися не може; в електролізері вона спостерігається лише тому, що енергія у систему подається від зовнішнього джерела живлення. При цьому електроліз можна проводити лише при напрузі більшій, ніж напруга розкладу речовини:

$$U = \varepsilon + \Delta E_{\text{п}} + I(r_1 + r_2),$$

де ε – ЕРС відповідного гальванічного елемента (побудованого на реакціях, що відбуваються в електролізері), $\Delta E_{\text{п}}$ – сумарна поляризація, $I(r_1 + r_2)$ – падіння напруги у провідниках першого і другого роду.

Кількісною характеристикою процесу електролізу є **закон Фарадея**: маса речовини, що бере участь у реакції на електроді, пропорційна кількості електрики, яка пройшла через систему.

$$m = \frac{MIt}{nF} \text{BC} \quad \text{або для газів} \quad V = \frac{V_0 It}{nF} \text{BC}.$$

Тут M – молярна маса, I – сила струму, t – час, F – стала Фарадея, n – кількість електронів у електродному процесі, BC – вихід за струмом (у долях одиниці!), $V_0 = 22,4$ л/моль. Кількістю електрики Q називають добуток It .

12.5. Електроліз розчинів

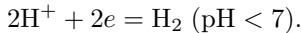
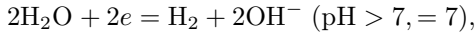
Ми розглянули процеси, характерні для електролізу розчинів деяких солей або розплавів. Однак у розчині слід враховувати конкуренцію між іонами. Крім іонів, що з'являються при дисоціації електроліту, у системі з'являються йони від дисоціації розчинника ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$). Далі наведено прості правила для визначення електродних реакцій.

Процеси на катоді

Загальне правило формулюється так: на катоді відбувається процес відновлення, якому відповідає найбільший електродний потенціал. Виходячи з цього правила, всі метали можна розділити на 3 групи.

- Метали з сильно негативним стандартним потенціалом $E^\circ < -1,66$ В (тобто в ряду потенціалів вони стоять лівіше за алюміній). Такі метали не виділяються на катоді при електролізі розчину. Процес на катоді буде залежати від значення рН, проте у будь-якому випадку

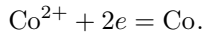
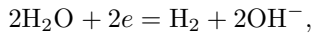
спостерігається виділення H_2 :



• Для металів з $E^\circ > 0 \text{ В}$ (стоять у ряду потенціалів правіше за гідроген) спостерігається відновлення йонів метала, а не води:



• Процес виділення інших металів (між алюмінієм і гідрогеном) конкурує з процесом виділення H_2 по двом причинам. По-перше, потенціал системи $2\text{H}^+|\text{H}_2$ залежить від рН ($E = -0,059\text{pH}$) і при рН = 7 він складає $-0,42 \text{ В}$, тобто менше, ніж у Cd . По-друге, виділення H_2 пов'язане з великою перенапругою; у метала вона суттєво менше або відсутня зовсім. Тому для металів даної групи катодний процес записують як суму двох процесів. Наприклад, для Co^{2+} при рН = 7 рівняння можна записати у такому вигляді:

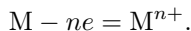


За наявності в електроліті кількох катіонів у першу чергу відновлюються ті, які мають більш додатне значення електродного потенціалу.

Процеси на аноді

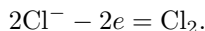
Загальне правило для процесів на аноді формулюється наступним чином. На аноді відбувається реакція з найменшим електродним потенціалом. Серед конкуруючих процесів виділяють такі.

• Окиснення матеріалу аноду, якщо він виготовлений з метала (активний анод). Процес у загальному вигляді записують так:

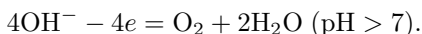
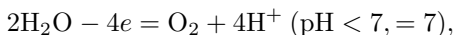


Якщо анод виготовлений з інертного матеріалу (графіт, платина, RuO_2 і т.п.), то його називають інертним і наведений процес виключається. Виключається цей процес і для активних металів, тому що вони можуть безпосередньо реагувати з водою. Отже, для металів з потенціалом $E^\circ < -1,66 \text{ В}$ активного аноду у водному розчині не існує.

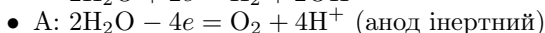
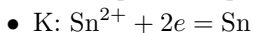
• Окиснення аніона електроліту. Такими аніонами можуть бути, наприклад Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} і ряд інших:



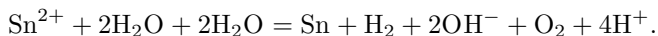
• Окиснення води. У цьому випадку рівняння реакції буде залежати від рН:



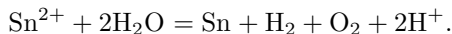
Сумарне рівняння процесу електролізу складається так само, як і для інших окисно-відновних реакцій. Для двох напівреакцій (катодного й анодного процесів) встановлюють баланс за кількістю електронів і складають їх. Так, схема електролізу розчину $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ включає рівняння електродних процесів:



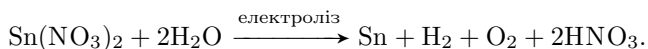
З огляду на рівність кількості електронів в обох процесах, складаємо наведені рівняння:



З урахуванням рівняння $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ проводимо скорочення молекул води в обох частинах рівняння:



Тепер можна записати рівняння процесу електролізу у молекулярній формі:



Застосування електролізу

Електроліз є основою багатьох виробничих процесів, широко розповсюджених майже в усіх галузях сучасної промисловості.

1. Добування хімічно чистих речовин. Електролізом розчинів солей одержують метали Cu , Zn , Cd , Ni та ін. Електролізом розплавів сполук одержують Al , Mg , Na , Li , Ca , Be , а також тугоплавкі метали (W , Mo , Ta , Ti , Zr , V , Nb) та сплави.

Крім цих речовин, методом електролізу виробляють F_2 із розплаву NaF , H_2 і O_2 із води (за наявності NaOH), MnO_2 із розчину MnSO_4 , а також велику кількість окисників (KMnO_4 , K_2CrO_4 , H_2O_2 , KClO) і деякі органічні сполуки, наприклад, анілін із нітробензену.

2. Рафінування (очищення) металів застосовується для одержання високочистих Cu , Ni , Au , Ag , Pb , Sn , Fe . Електролітичне рафінування дозволяє одержувати метали з дуже низьким вмістом домішок

($0,02 \pm 0,005\%$). Це значною мірою виправдовує великі витрати електроенергії на процес рафінування.

3. Гальваностегія – це електролітичний процес покриття одного металу іншим, більш стійким у механічному і хімічному відношенні. Покриття наносять при електролізі розчинів солей з використанням розчинного анода (нікелювання, кадміювання, цинкування, лудження оловом, сріблення) чи з використанням інертного анода (золочення, хромування). Гальванічні покриття мають різні призначення: захист від корозії (покриття із Zn, Cd, Sn); захисно-декоративні функції (Ni, Cr, Au, Ag); підвищення електричної провідності (Cu, Ag, Au); збільшення стійкості до зношення (Cr, Rh, Pd); одержання магнітних плівок (сплави Ni-Co, Ni-Fe); покращення відбивальних властивостей поверхні (Ag, Rh, Pd, Cr); зменшення коефіцієнта тертя (Pb, Cr, Sr, Ir); покращення здатності до паяння (Sn, Pb).

4. Гальванопластика – це процес одержання точних металевих копій з рельєфних поверхонь методом катодного електроосадування. За допомогою гальванопластики виготовляють копії монет, медалей, барельєфів, матриць для пресування різних виробів (грампластинок, ювелірних прикрас, скульптур, гравюр) і тиснення шкіри та паперу, а також відбитки радіотехнічних схем, друкарські кліше та інші предмети складної конфігурації.

5. Електрохімічна анодна обробка металів – електролітичний метод формування виробів складної конфігурації із твердих та тугоплавких металів, які важко піддаються механічній обробці. Метод використовується для оброблення лопатей турбін, штампів, прес-форм, одержання отворів і порожнин, для фрезування, гостріння та шліфування деталей, заточування інструментів.

6. Анодне окисдування (анодування) найчастіше застосовується для обробки Mg, Al, Ti та сплавів на їх основі.

7. Хемотроніка – використання електрохімічних процесів для хімічного перетворення інформації. Хемотрони використовують як датчики механічних, акустичних і сейсмічних коливань, оптичних модуляторів, посилювачів, випрямлячів, реле часу, генераторів струму і напруги, запам'ятовуючих та інтегруючих елементів інформаційно-обчислювальних комплексів.

13. Корозія металів

13.1. Вступ

Корозія – довільний процес руйнування металу внаслідок його фізико-хімічної взаємодії з навколишнім середовищем. У наведеному визначенні слід звернути увагу на два моменти. По-перше, корозія є довільним процесом, отже для сповільнення руйнування металу доводиться докладати зусиль. По-друге, корозією не вважають фізичне (механічне) руйнування металу.

За характером руйнування розрізняють рівномірну (загальну) та місцеву корозію. Перша рівномірно відбувається на всій поверхні металу, а друга спостерігається лише на окремих ділянках його поверхні (рис. 13.1).



Рисунок 13.1 – Види корозії за характером руйнування: *а* – місцева корозія, *б* – загальна (рівномірна) корозія

Швидкість корозії $v_{\text{кор}}$ у техніці визначають як швидкість маси за одиницю часу на одиниці поверхні ($[v_{\text{кор}}] = \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$) або як зменшення товщини шару металу в одиницю часу (мм/год).

За *механізмом перебігу* розрізняють хімічну й електрохімічну корозію. Хімічна корозія характерна для непровідних середовищ, а електрохімічна – для середовищ з помітною електричною провідністю.

13.2. Хімічна корозія

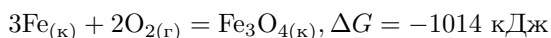
При хімічній корозії має місце пряма гетерогенна взаємодія металу з окисником, який знаходиться у навколишньому середовищі. Цей процес не супроводжується протіканням електричного струму і продукти корозії утворюються на тій ділянці, де спостерігається процес руйнування металу. За агрегатним станом розрізняють газову

корозію і корозію у неелектролітах; у першу чергу – у нафтопродуктах (рис. 13.2).



Рисунок 13.2 – Види хімічної корозії: *a* – газова корозія, *б* – корозія у неелектролітах

Можливість перебігу хімічної корозії визначається значенням ΔG реакції окиснення метала і залежить від зовнішніх умов, природи окисника і т.п. Наприклад, реакція



може відбуватися за стандартних умов, тобто залізо на повітрі у принципі може руйнуватися.

Проте, оцінка на основі ΔG доволі груба:

- реакції з $\Delta G < 0$ не завжди відбуваються;
- продукти корозії (у даному випадку – Fe_3O_4) можуть ізолювати метал;
- такий підхід не дозволяє оцінити швидкість корозії, котра для техніки має вирішальне значення.

Вираз для швидкості будь-якого корозійного процесу визначається емпіричним шляхом. Великий вплив на швидкість корозії має характер плівок з продуктів корозії, котрі утворюються на поверхні метала. Якщо на металі утворюється рихла плівка, що не захищає метал від подальшого окиснення, то швидкість її подальшого росту пропорційна часу окиснення:

$$y = kt.$$

Якщо на металі утворюється щільна плівка, то швидкість її росту з часом визначається іншою залежністю, наприклад логарифмічною:

$$y = k \ln t.$$

Важливо, що логарифмічна функція з певного моменту зростає повільніше будь-якої ступеневої функції (рис. 13.3).

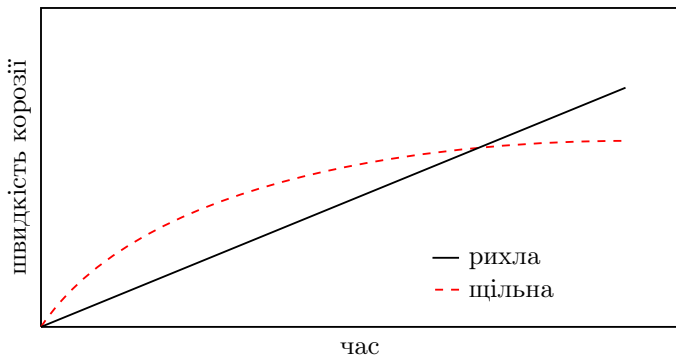


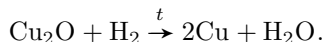
Рисунок 13.3 – Залежність швидкості корозії від типу плівки

Таким чином, щільні плівки краще захищають метал від корозії, ніж рихлі. Прикладом першого типу є ZnO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , а другого – оксидні плівки на поверхні *s*-металів, $AlCl_3$ на Al .

Розрізняють тонкі (до 40 нм), середні (40–50 нм) і товсті (більше 50 нм) плівки. Кращі захисні властивості мають тонкі або середні за товщиною плівки, коефіцієнт термічного розширення яких наближається до такого коефіцієнта металу.

З підвищенням температури швидкість корозії різко збільшується (за параболічним або експоненціальним законом). Це пов'язано, у першу чергу, зі збільшенням швидкості дифузії окисника через захисну плівку.

Підвищення температури може призводити до зміни механізму деяких реакцій і появи нових. Наприклад, присутність водню призводить до посиленої корозії міді при $T > 700\text{ K}$, адже технічні сорти міді містять Cu_2O , котрий реагує з воднем:



Водяна пара з продуктів цієї реакції збільшує крихкість міді. Навпаки, присутність CO у газі за високих температур значно гальмує корозію заліза.

13.3. Електрохімічна корозія

Можливість перебігу корозії з розділенням окисника і відновника зручно оцінювати за допомогою ЕРС корозійного елемента (КЕ).

В якості катода КЕ виступає агресивний компонент навколишнього середовища (окисник). Найчастіше у цій ролі виступають O_2 або H^+ . Анодом КЕ є метал. **Якщо ЕРС КЕ > 0, корозія може відбуватися.**

Процеси, що відбуваються у КЕ, подібні до процесів у звичайному гальванічному елементі (ГЕ). Головною відмінністю є відсутність зовнішнього ланцюга; фактично КЕ виступає короткозамкненим ГЕ. При роботі такого елемента енергія виділяється виключно у вигляді теплоти.

Окремо розглядають корозійні елементи, в яких і катодом, і анодом є метал. Існують 3 типи таких елементів.

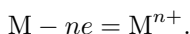
1. Два різних метали занурені у розчині різних електролітів ($Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$).
2. Один метал занурений у розчині різних електролітів або одного електроліту з різними концентраціями біля катода й анода ($Cu|Cu^{2+}, c_1||Cu^{2+}, c_2|Cu$), $c_1 < c_2$.
3. Два контактуючих метали занурені в один розчин електроліту ($Fe|NaCl|Ni$).

Найбільше практичне значення мають два останніх типи КЕ. Елемент типу 2 утворюється при наявності різниці температур розчинів, з якими контактує метал. Так, якщо $\Delta T = 10$ К, то ЕРС КЕ для одного метала на катоді й аноді складає $10^{-2} - 10^{-3}$ В. Особливе значення має концентраційний кисневий елемент, в якому окремі області розчину відрізняються концентрацією розчиненого O_2 . У такому випадку корозія спостерігається на ділянках які позбавлені доступу кисню (мала концентрація, низький електродний потенціал).

Найчастіше утворюються КЕ типу 3. Сюди належать елементи на основі одного метала з різним станом поверхні внаслідок, наприклад, механічної обробки.

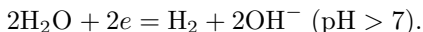
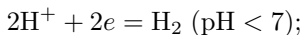
13.4. Процеси у корозійному елементі

Корозія – процес руйнування метала, тому анодний процес у КЕ виглядає завжди однаково:

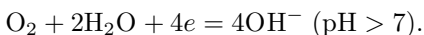
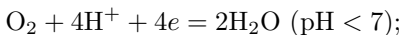


На катоді можуть відбуватися різні процеси відновлення, проте найбільше практичне значення мають два.

1. Відновлення іонів гідрогену до молекулярного водню:



2. Відновлення молекулярного кисню до води або до гідроксид-іонів, залежно від характеру середовища:



Процеси першого типу називають корозійними процесами з **водневою деполаризацією**, а другого типу – з **кисневою деполаризацією**. Іноді обидва процеси відбуваються одночасно, наприклад окиснення заліза у кислоті на повітрі.

Серед катодних процесів КЕ домінуючим буде той, чий електродний потенціал за даних умов набуває більшого значення:

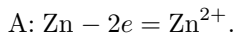
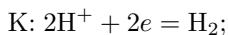
$$E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059\text{pH},$$

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,059\text{pH}.$$

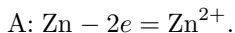
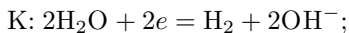
13.5. Вторинні процеси у корозійному елементі

Корозія металів при $\text{pH} \geq 7$ може супроводжуватися утворенням нерозчинного гідроксиду. Утворення осаду буде сповільнювати перебіг корозії за інших рівних умов.

Корозія цинку у кислому середовищі описують такими рівняннями реакцій:



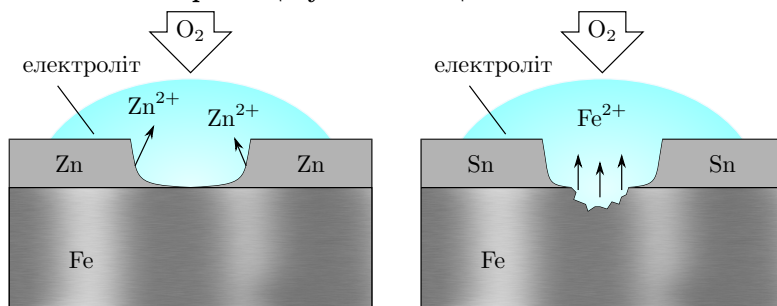
Перебіг сумарної реакції $\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ не супроводжується виділенням осадів. Якщо ж ця реакція відбувається у нейтральному або слаболужному середовищі без доступу повітря, вид реакції змінюється:



Сумарне рівняння $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2$ вказує на утворення нерозчинного гідроксиду, що призводить до зменшення швидкості корозії.

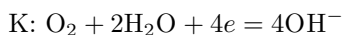
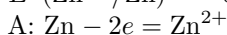
13.6. Корозія контактуючих металів

До цих пір ми розглядали лише корозію одного металу. На практиці зустрічаються випадки корозії металу, котрий знаходиться у контактi з іншими металами. Другий метал може знаходитися у вигляді домішок до першого або утворювати окрему фазу. Питання про можливість корозії металу вирішується у даному випадку на підставі положення металів у ряду стандартних електродних потенціалів. Метал з меншим потенціалом виконуватиме роль анода і руйнуватиметься, а другий метал залишається незмінним, виконуючи роль катода, на якому відновлюється окисник (іони гідрогену або кисень). Приклади корозійних процесів різних пар металів наведено на рис. 13.4. **Корозія контактуючих металів відбувається тим інтенсивніше, чим більшою є різниця у їх потенціалах.**



$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В,}$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$$



$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В,}$$

$$E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ В}$$

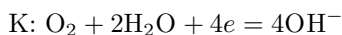
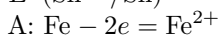


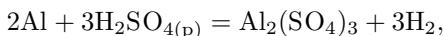
Рисунок 13.4 – Корозія пар Fe|Zn і Fe|Sn

При виборі матеріалу виробів з металу слід брати до уваги можливий контакт різних металів між собою. Конструкція в цілому може стати непридатною до використання, якщо один з її елементів зруйнується, а швидкість корозії пари металів завжди більша за швидкість корозії окремого металу.

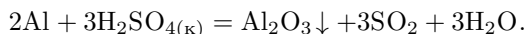
13.7. Вплив різних факторів на корозійні процеси

Швидкість корозії найчастіше лімітується катодними процесами, що супроводжуються виділенням чи поглинанням газів. Швидкість корозії лімітується анодним процесом у тому випадку, коли метал

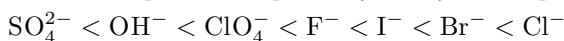
схильний до пасивації. Під **пасивністю** розуміють такий стан поверхні метала, коли на ній утворюється міцна захисна плівка, найчастіше – оксидна. У розведеній сульфатній кислоті алюміній розчиняється з виділенням водню



а у концентрованій кислоті цей метал пасивується внаслідок утворення плівки оксиду на його поверхні



Із зміною зовнішніх умов метал може знову стати активним, тобто депасивуватися. Цей процес прискорюється у присутності депасиваторів (активаторів), якими виступають, як правило, аніони. За активністю депасиватори можна розташувати у такий ряд:



Депасиватори добре адсорбуються на поверхні захисних плівок, витискують пасиватори і полегшують перехід метала у розчин. Зазначимо, що присутність окисників у розчині (MnO_4^- , CrO_4^{2-} тощо) може мати двоякі наслідки. З одного боку вони відновлюються і пришвидшують корозію, а з іншого боку – сприяють пасивації метала.

Зменшення рН збільшує потенціал катода, тому швидкість корозії у цьому випадку збільшується. Виняток становлять кислоти-окисники в яких деякі метали пасивуються, а також кислоти, в яких погано розчиняються продукти корозії.

За залежністю швидкості корозії від рН виділяють 5 груп металів (рис. 13.5).

1. З повною корозійною стійкістю (Pt, Ag, Ti).
2. Стійкі у лужному середовищі, але нестійкі у кислому (Cd).
3. Стійкі у кислому середовищі, але нестійкі у лужному (Ta, Mo, W).
4. Стійкі лише у нейтральному середовищі (Zn, Al, Sn, Pb).
5. Малостійкі у кислому середовищі, помірно стійкі у нейтральному і пасивні у лужному середовищі (Mg, Mn, Fe).

На швидкість корозії також впливають іони котрі:

1. утворюють нерозчинні сполуки на поверхні метала (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} на Fe);
2. є депасиваторами і збільшують швидкість корозії;
3. гідролізуються і впливають на рН середовища.

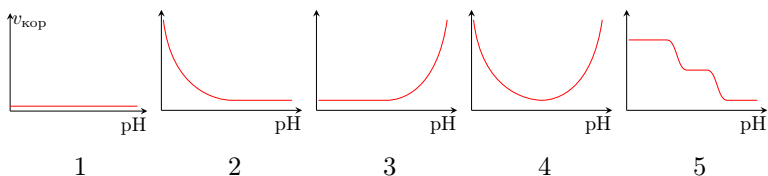
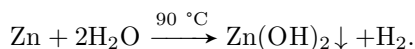


Рисунок 13.5 – Залежність швидкості корозії від рН для різних металів

У деяких випадках, коли швидкість корозії лімітується катодними процесами, спостерігається вплив катіонів на швидкість корозії. Такими йонами можуть бути, наприклад Fe^{3+} і Cu^{2+} . Це пояснюється можливістю перебігу додаткових катодних процесів відновлення цих катіонів.

З підвищенням концентрації електроліту швидкість корозії спочатку зростає, а потім починає зменшуватися. На першому етапі зростання концентрації збільшує провідність розчину і полегшує анодний процес. На другому етапі помітним стає зменшення розчинності кисню і, як наслідок, зменшення потенціалу катода.

Підвищення температури зазвичай пришвидшує корозію. Так, у холодній і теплій воді цинк майже не кородує через свою недостатню активність, а от у гарячій воді корозія стає помітною:



Винятком можуть бути процеси, в яких зміна температури супроводжується зміною механізму реакції.

14. Захист металів від корозії

14.1. Вступ

Оцінка збитків від корозії у світовому масштабі на початок тисячоліття дає вражаючу цифру у 3–5% ВВП. За деякими оцінками біля 20% світового виробництва чорних металів щорічно втрачається внаслідок перебігу різноманітних корозійних процесів. Ці цифри вказують на необхідність використання ефективних методів захисту металів від корозії.

Відомо чотири принципових методи захисту металів від корозії.

1. *Легування метала*: добре відома нержавіюча сталь належить саме до цього методу.
2. *Захисні покриття* (металеві та неметалеві) використовуються найширше серед усіх методів.
3. *Електрохімічний захист* характеризується найвищою ефективністю, проте його використання обмежене електропровідними середовищами.
4. *Зміну властивостей корозійного середовища* використовують переважно для замкнених систем.

14.2. Легування

Легування – введення до складу сплаву компонентів, здатних приводити до пасивації основного метала за рахунок утворення плівок на його поверхні.

Легуючі компоненти додаються рівномірно за об'ємом фази, що має наслідком певні переваги і недоліки. Перевагою є висока корозійна стійкість при руйнуванні поверхневого шару фази (пасивних плівок на поверхні) у процесі експлуатації. Наявність легуючого компоненту в об'ємі фази сприяє утворенню нового шару захисної плівки на поверхні метала і запобігає подальшому руйнуванню виробу. Недоліком легування є відносно висока вартість, адже легуючий компонент доводиться додавати у значних кількостях.

Основна галузь використання легування – захист металів від газової корозії за високих температур, а також захист виробів, що піддаються інтенсивному механічному впливу (рис. 14.1).

Легування не лише захищає від корозії, а й покращує механічні властивості сплаву. У зв'язку з цим слід розрізняти дві характеристики матеріалу: жаростійкість та жароміцність. Жаростійкістю називають



Рисунок 14.1 – Приклади застосування легування

стійкість до корозії за високих температур, а під жароміцністю розуміють механічну стійкість у цих умовах.

В якості легуючих компонентів використовують Cr, Al, Ni, Si та інші. Ці елементи утворюють на поверхні основного металу міцну плівку з оксидів, при цьому сплави зберігають міцність до 1300 °С.

14.3. Захисні покриття

Найбільш широко використовують **лакофарбові покриття**, котрі мають високі експлуатаційні характеристики. Вони щільні, газо- і водонепроникні, хімічно стійкі та добре утримуються на поверхні матеріалу. Сутність використання лакофарбових покриттів полягає в ізоляції поверхні металу від агресивного середовища.

Лаки – суміш смолистих сполук з летким розчинником. З часом розчинник випаровується, а смола – полімеризується. *Фарби* – суміш пігменту із сполучним компонентом. Пігментами можуть бути

- оксиди металів (TiO_2 , ZnO , Cr_2O_3 , Pb_3O_4)
- сполуки (BaSO_4 , PbSO_4 , As_2S_3 , вохра)

На рис. 14.2 представлені пігменти і фарби, які використовуються в якості не лише декоративних, а й захисних покриттів. Проте існують фарби, що виконують лише декоративні функції і ефективно не захищають метал від корозії.

Металічні покриття поділяються на катодні й анодні (рис. 13.4). У металу катодного покриття потенціал у данному середовищі вищий за потенціал основного металу (Sn, Cu на Fe). При порушенні цілісності такого покриття корозії піддається основний метал, а на металі покриття виділяється водень (при процесі з водневою деполаризацією).

Катодні покриття захищають основний метал лише за відсутності пошкоджень поверхні. Найчастіше такі покриття використовують у декоративних цілях (Ni на Fe) або у випадку, коли покриття дуже міцно тримається на основному металі.

Метал анодного покриття має більш низький потенціал, ніж в основного металу, тому у даному випадку руйнується не основний метал, а метал покриття.



Вохра



Білі пігменти



Хром оксид



Хром жовтий



Свинцевий сурик



Залізний сурик

Рисунок 14.2 – Деякі пігменти і фарби, представлені на ринку

Захисні покриття у порівнянні з легуванням більш дешеві і можуть конкурувати з ним за відсутності значних механічних пошкоджень.

Механічні та захисні властивості покриттів залежать від способу їх нанесення. Методом *напилення* на металевий виріб (основу) спрямовують струмінь газу з парою метала покриття. Метал переводять у газоподібний стан переважно за рахунок електричної дуги. На поверхні пара охолоджується, метал покриття конденсується і таким шляхом одержують покриття, що добре утримуються на поверхні. Одержане покриття добре тримається на основі, наноситься на поверхню будь-якої форми і теоретично може бути з будь-якого метала. Проте суттєвою вадою напилення є висока пористість покриття.

Термодифузія дозволяє одержати більш якісні покриття. За цим методом виріб, на який треба нанести захисне покриття, занурюють у розплавлений метал і останній проникає у поверхню виробу за рахунок дифузії. Саме таким шляхом наносять олово і цинк на залізо. Однак не всі метали можна нанести таким шляхом: температура плавлення метала покриття повинна бути нижчою, ніж в основного метала.

Найбільш ефективним способом створення металічного покриття є облицювання (або плакування), коли металеві листи сумісно пресуються або прокатуються у гарячому стані. Вадою цього способу створення покриття є очевидно: лише плоскі поверхні можуть бути

захищені від корозії подібним шляхом. Зовнішній вигляд покриттів, нанесених різними способами, представлено на рис. 14.3.



Напилення

Термодифузія

Облицювання

Рисунок 14.3 – Металічні покриття, одержані різними способами

Окрему групу покриттів складають продукти взаємодії металу з деякими окисниками.

- *Окисдування* полягає у спеціальній обробці поверхні металу, котра сприяє утворенню і нарощуванню міцної окисної плівки. Окисдування чорних металів називають воронуванням, адже при цьому виріб набуває характерного чорного забарвлення. Окисдування алюмінію називають анодуванням за способом одержання захисного покриття: виріб в якості аноду занурюють в електролітичну ванну з певним складом електроліту.

- *Фосфатування* полягає в обробці металу з метою одержання фосфатної плівки на його поверхні. На відміну від розглянутих раніше типів покриттів, фосфатну плівку використовують як основу для подальшого нанесення фарби, адже сама ця плівка має погані механічні характеристики.

Зовнішній вигляд покриттів з продуктів окиснення металу, наведено на рис. 14.4.

14.4. Електрохімічний захист

Електрохімічний захист реалізується шляхом поляризації (зміни електродного потенціалу) металеві конструкції. Такий захист можна реалізувати двома шляхами:

- використанням зовнішнього джерела струму;



воронування



анодування



фосфатування

Рисунок 14.4 – Покриття з продуктів окиснення, утворені різними способами

- контактом з металом, потенціал якого менший за потенціал конструкції, що захищається.

При *катодному захисті* конструкція підключається до катоду зовнішнього джерела струму. Анодом виступає допоміжний електрод (залізний лом, магнієві ошурки і т.п). На катоді виділяється водень, анод при цьому руйнується.

Анодну поляризацію використовують у тому випадку, коли метал конструкції схильний до пасивації. Наприклад, підключення залізної конструкції, що знаходиться у розведеній H_2SO_4 , до аноду пасивує залізо вже за цих умов, а не у концентрованій H_2SO_4 , як це зазвичай спостерігається).

Протекторний захист базується на тому, що до конструкції приєднується додатковий електрод, потенціал якого значно менший, ніж у метала конструкції. До Fe зазвичай під'єднують Mg або Al. При цьому протектор розчиняється, а конструкція – ні. Очевидно, що зовнішнє джерело струму у такому випадку не є необхідним. Для ефективної роботи протектора слід підтримувати мінімальним електричний опір у місці контакту аноду з навколишнім середовищем. За приблизними оцінками термін роботи анодів масою 9–13 кг складає у середньому 12 років.

Принципові схеми устрою катодного та протекторного захисту наведено на рис. 14.5.

Ефективність електрохімічних методів очевидна, адже основний метал не руйнується за умови виконання простих правил експлуатації. Проте метод є витратним і придатний лише для середовищ з високою електричною провідністю: розчини, ґрунт і т.п.

14.5. Зміна властивостей корозійного середовища

Цей метод захисту металів від корозії реалізується двома шляхами:

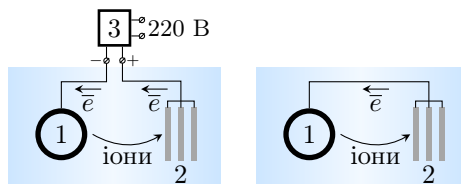
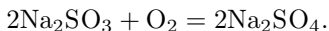


Рисунок 14.5 – Схема катодного (зліва) та протекторного захисту: 1 – конструкція, 2 – анод, 3 – трансформатор

- видаленням агресивних компонентів;
- введенням речовин, які гальмують корозійні процеси.

Прикладом першого типу є видалення розчиненого кисню з води шляхом нагрівання чи продуванням інертного газу (азот) – фізичними методами. Використовують також і хімічні методи: контакт з залізними ошурками або додаванням сполук, здатних легко окиснюватися:



Такі методи використовують для захисту від корозії теплового обладнання (котли, турбіни). До цього типу захисту належить контроль за рН середовища (це важливо для процесів з водневою деполаризацією).

Другий спосіб базується на так званих *інгібіторах корозії*. Інгібітор – сполука, здатна зменшити швидкість певної реакції (у даному випадку – корозії) Використання інгібіторів доцільно у системах зі сталим об'ємом непроточного типу (системи обігріву чи охолодження). За механізмом дії інгібітори поділяються на катодні, анодні та змішані.

Анодні інгібітори зменшують площу анода, але не змінюють механізм корозії. Як правило, такі інгібітори сприяють утворенню оксидних плівок на аноді і гальмують процес розчинення металу. При правильному використанні корозія припиняється майже повністю. Проте існують анодні інгібітори, котрі при своєму використанні можуть збільшити швидкість корозії. Це так звані «небезпечні» інгібітори. Так, H_2O_2 – ефективний інгібітор на аноді, але у той же час викликає деполаризацію катода, тобто полегшує відновлення окисника. Серед «безпечних» інгібіторів можна назвати йони CrO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- .

До анодних також належать і плівкоутворюючі інгібітори. Інгібіторами цього типу виступають фосфати та поліфосфати, а також NaOH і Na_2CO_3 . Численні органічні сполуки, що побудовані з неполярного вуглеводневого ланцюга та полярної групи на кінці молекули належать до типових поверхнево активних речовин (ПАР). Полярною

групою такі сполуки адсорбуються на поверхні метала, а неполярною частиною орієнтуються до розчину, запобігаючи його контактом з металевим виробом (рис. 14.6).

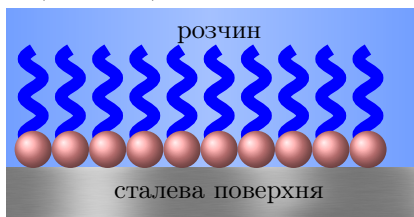
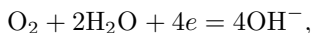
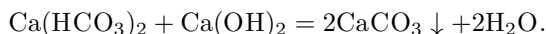


Рисунок 14.6 – Механізм дії органічних поверхнево активних інгібіторів

Катодні інгібітори ускладнюють катодний процес, тобто модифікують саме механізм корозії. Наприклад, при корозії з кисневою деполяризацією Na_2SO_3 виступає гарним катодним інгібітором завдяки поглинанню O_2 і, як наслідок, зменшенню потенціалу відновлення кисню. Деякі катодні інгібітори зменшують площу поверхні катода (як анодні зменшують поверхню анода). У воді з високою твердістю присутні йони Ca^{2+} у помітній концентрації, тому корозія заліза сповільнюється за рахунок виділення на катодних ділянках осаду CaCO_3 . Саме на цих ділянках при роботі корозійного елемента збільшується рН:



а це сприяє перебігу реакції



Аналогічно поведуть себе і солі цинку.

До катодних інгібіторів належать також сполуки, котрі збільшують перенапругу виділення водню. Це призводить до зменшення швидкості корозії з водневою деполяризацією.

Катодні інгібітори, на відміну від анодних, завжди безпечні, проте й менш ефективні.

Список літератури

1. Загальна хімія : навчальний посібник / В. І. Булавін, Т. В. Шкільнікова, М. В. Ведь та ін. – 2-ге вид., переробл. та доповн. – Х.: ФОП Бровін О. В., 2019. – 376 с.
2. Окисно-відновні реакції: навчально-методичний посібник / Волобуєв М. М., Ведь М. В., Корогодська А. М., Степанова І. І., Проскуріна В. О. // Харків : ФОП Панов А. М., 2021. – 70 с.
3. Волобуєв М. М., Ведь М. В. Навчальний посібник. Хімія елементів: авторський лекційний курс. – Харків : НТУ «ХП», 2019. – 200 с.

Зміст

Вступ	3
1. Основні поняття та закони хімії	4
2. Основні класи неорганічних сполук	9
3. Будова атома	21
4. Хімічний зв'язок	36
5. Хімічна термодинаміка	55
6. Хімічна кінетика	67
7. Властивості води та водопідготовка	77
8. Загальні властивості розчинів	87
9. Властивості розчинів електролітів	96
10. Комплексні сполуки	109
11. Окисно-відновні реакції	123
12. Електрохімічні процеси	134
13. Корозія металів	144
14. Захист металів від корозії	152
Список літератури	159

Навчальне видання

ВОЛОБУЄВ Максим Миколайович
КОРОГОДСЬКА Алла Миколаївна

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ: АВТОРСЬКИЙ ЛЕКЦІЙНИЙ КУРС

Для студентів спеціальностей
161 – «Хімічні технології та інженерія»,
162 – «Біотехнології та біоінженерія», 181 – «Харчові технології»,
183 – «Технології захисту навколишнього середовища»,
185 – «Нафтогазова інженерія та технології»

Навчальний посібник
Українською мовою

Роботу до друку рекомендував проф. Пітак Я. М.
В авторській редакції

План 2022 р., поз. xxx

Підп. до друку хх.хх.2022. Формат 60 x 84 1/16. Папір офсетн. Друк офсетний. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 11,0. Обл.-вид. арк. 11,0. Наклад 300 прим. 1 завод 40 прим. Зам. №

Видавничий центр НТУ «ХП».
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК №5478 від 21.08.2017 р.
61002, Харків, вул. Кирпичова, 2
